

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-106669

(43)Date of publication of application : 17.04.2001

(51)Int.Cl.

C07C317/28
C07C381/14
G03F 7/004
G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 11-285442

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 06.10.1999

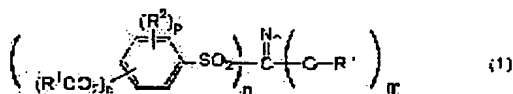
(72)Inventor : OSAWA YOICHI
WATANABE ATSUSHI
SEKI AKIHIRO
TAKEMURA KATSUYA
NAGURA SHIGEHIO

(54) NEW SULFONYLDIAZOMETHANE COMPOUND AND PHOTOOXIDATION- GENERATING AGENT FOR RESIST MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sulfonyldiazomethane compound which can suitably be used as a photooxidation generator for chemical amplification type resist materials, contains carboxylate groups in the molecule, thereby has an excellent resolution property and an excellent focus margin, scarcely causes the change of line width and the deterioration of the shape even when PED is carried out over a long time, hardly contains foreign matters after coated, developed and peeled, gives excellent pattern profile shapes, has a high resolution property suitable for fine processing, and especially largely exhibits the power in far UV light lithography.

SOLUTION: This compound is a sulfonyldiazomethane compound of general formula (1) [R¹ is a 1 to 10C alkyl or a 6 to 14C aryl; R² is a 1 to 6C alkyl; G is SO₂ or CO; R³ is a 1 to 10C alkyl or a 6 to 14C aryl; (p) is an integer of 0 to 4; (q) is an integer of 1 to 5; 1≤(p)+(q)≤5; (n) is 1 or 2; (m) is 0 or 1; (n)+(m)=2].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-106669

(P2001-106669A)

(43)公開日 平成13年4月17日(2001.4.17)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコート* (参考)
C 0 7 C 317/28		C 0 7 C 317/28	2 H 0 2 5
381/14		381/14	4 H 0 0 6
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 47 頁)			

(21)出願番号 特願平11-285442

(22)出願日 平成11年10月6日(1999.10.6)

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 大澤 洋一

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 渡辺 淳

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(74)代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

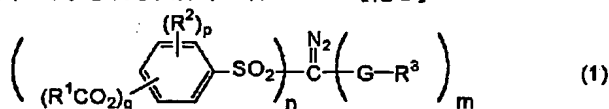
(54)【発明の名称】 新規スルホニルジアゾメタン化合物及びレジスト材料用の光酸発生剤

(57)【要約】

*ジアゾメタン化合物。

【解決手段】 下記一般式(1)で示されるスルホニル*

【化1】



(R¹は炭素数1～10のアルキル基、あるいは炭素数6～14のアリール基を示す。R²は炭素数1～6のアルキル基を示す。GはSO₂又はCOを示し、R³は炭素数1～10のアルキル基、あるいは炭素数6～14のアリール基を示す。pは0～4の整数、qは1～5の整数であり、1≤p+q≤5である。nは1又は2であり、mは0又は1である。また、n+m=2である。)

【効果】 本発明の一般式(1)あるいは(1a)で示

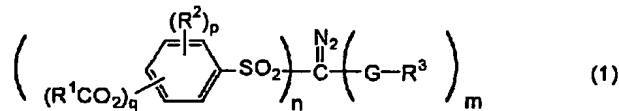
されるスルホニルジアゾメタンは、化学増幅型レジスト材料の光酸発生剤として好適に用いることができ、分子内にカルボン酸エステル基を含有することにより、解像性、焦点余裕度に優れ、PEDが長時間にわたる場合にも線幅変動、形状劣化が少なく、更に塗布後、現像後、剥離後の異物が少なく、現像後のパターンプロファイル形状に優れ、微細加工に適した高解像性を有し、特に遠紫外リソグラフィーにおいて大いに威力を発揮する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で示されるスルホニル*

*ジアゾメタン化合物。

【化 1】

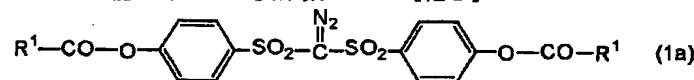


(式中 R¹ は炭素数 1～10 の直鎖状、分岐状又は環状の置換もしくは非置換のアルキル基、あるいは炭素数 6～14 の置換もしくは非置換のアリール基を示す。R² は同一でも異なってよく、炭素数 1～6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。G は SO₂ 又は CO を示し、R³ は炭素数 1～10 の直鎖状、分岐状又は環状の置換もしくは非置換のアルキル基、あるいは炭素数※

※6～14 の置換もしくは非置換のアリール基を示す。p は 0～4 の整数、q は 1～5 の整数であり、1 ≤ p + q ≤ 5 である。n は 1 又は 2 であり、m は 0 又は 1 である。また、n + m = 2 である。)

【請求項 2】 下記一般式 (1a) で示されるビススルホニルジアゾメタン化合物。

【化 2】



(式中 R¹ は炭素数 1～10 の直鎖状、分岐状又は環状の置換もしくは非置換のアルキル基、あるいは炭素数 6～14 の置換もしくは非置換のアリール基を示す。)

【請求項 3】 上記一般式 (1) で示される化学増幅型レジスト材料用の光酸発生剤。

【請求項 4】 上記一般式 (1a) で示される化学増幅型レジスト材料用の光酸発生剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線、遠紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、γ線、シンクロトロン放射線などの放射線に感応する集積回路を作成するための化学増幅型レジスト材料等に用いられる新規なスルホニルジアゾメタン化合物及びこれからなる化学増幅型レジスト材料用光酸発生剤に関する。

【0002】

【従来の技術】LSI の高集積化と高速化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィが有望視されている。

【0003】近年、遠紫外線の光源として高輝度な KrF エキシマレーザー、更に波長の短い ArF エキシマレーザーを利用する技術が注目されており、露光の短波長化とレジスト材料の高解像度化で、より微細な加工技術が要望されている。

【0004】このような観点から、近年開発された酸を触媒とした化学増幅型レジスト材料は、感度、解像度、ドライエッチング耐性が高く、優れた特徴を有するもので、遠紫外線リソグラフィに特に有望なレジスト材料である。この化学増幅型レジスト材料には、露光部が除去され未露光部が残るポジ型と露光部が残り未露光部が除去されるネガ型がある。

【0005】アルカリ現像液を用いる化学増幅ポジ型レジスト材料では、アルカリ可溶性のフェノールあるいは

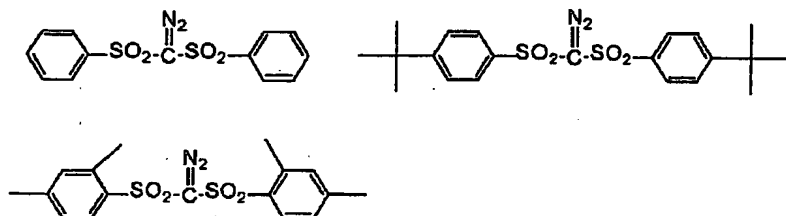
カルボン酸の一部もしくは全部を酸に不安定な保護基（酸不安定基）で保護した樹脂及び／又は化合物を露光により生じた酸で触媒的に分解し、露光部にフェノールあるいはカルボン酸を生じさせて露光部をアルカリ現像液で除去する。また、同ネガ型レジスト材料では、アルカリ可溶性のフェノールあるいはカルボン酸を有する樹脂及び／又は化合物と酸で上記樹脂あるいは化合物を結合（架橋）することのできる化合物（酸架橋剤）を露光により生じた酸で架橋させて露光部をアルカリ現像液に不溶化し、未露光部をアルカリ現像液で除去するものである。

【0006】上記化学増幅ポジ型レジスト材料は、バインダーである酸不安定基を有する樹脂と放射線照射により酸を発生する化合物（以下、光酸発生剤と略する）を溶剤に溶解したレジスト溶液を調製し、基板上に種々の方法で塗布し、必要により加熱し、溶媒を除去してレジスト膜を形成する。次いで、放射線照射、例えば遠紫外線を光源としてこのレジスト膜に所定のマスクパターンを通じて露光を行う。更に必要に応じて酸による触媒反応を進めるために露光後の焼成（PEB: post exposure bake）を行い、アルカリ水溶液による現像を行い、露光部のレジスト膜を除去することでポジ型のパターンプロファイルを得る。種々の方法で基板をエッチングした後、残存するレジスト膜を剥離液による溶解やアッシングにより除去して基板上にパターンプロファイルを作成する。

【0007】KrF エキシマレーザー用の化学増幅ポジ型レジスト材料には、フェノール系の樹脂、例えばポリヒドロキシスチレンのフェノール性水酸基の水素原子の一部あるいは全部を酸に不安定な保護基で保護した樹脂が用いられており、光酸発生剤にはヨードニウム塩やスルホニウム塩、ビススルホニルジアゾメタン等が用いられてきた。更に、必要に応じて分子量 3,000 以下のカルボン酸及び／又はフェノール誘導体等のカルボン酸

及び／又はフェノール性水酸基の水素原子の一部あるいは全部を酸不安定基で保護した溶解阻止／促進化合物、溶解特性向上のためのカルボン酸化合物、コントラスト向上のための塩基性化合物、塗布性向上のための界面活性剤等が添加される。

【0008】ここで、下記に示したような光酸発生剤のビススルホニルジアゾメタンは、感度、解像度に優れ、*



【0010】しかしながら、これらの光酸発生剤は親油性が高く、レジスト溶剤への溶解性には優れるものの、現像液への親和性（溶解性）に劣り、現像時及び／又はレジスト除去時に不溶物として（光酸発生剤単独もしくは樹脂との混合物の形で）基板上に残る場合がある。

【0011】例えば、現像時には現像液への溶解性／親和性の低いレジスト材料が露光部の現像されたスペース部や、未露光部のライン上に異物として付着する。

【0012】また、親油性を下げるため置換基のないビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタンやアリール基の代わりにアルキル基を有するビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタンをレジスト材料の光酸発生剤として用いた場合には、解像性が劣り、現像時及び／又はレジスト膜除去時の不溶物の問題が解決されない。また、露光から露光後の焼成（PEB: post exposure bake）が長引く場合（PED: post exposure delay）には、パターンプロファイルが変動する場合が多く、アセタールを中心とした酸不安定基を有する化学増幅ボジ型レジスト材料の場合には未露光部の線幅が細くなる場合が多い。露光からPEBの間は工程上長引く場合があり、変動のない安定したレジスト材料、即ちPED安定性のよいレジスト材料が望まれる。

【0013】なお、異物対策としてはではないが、ボジ型レジスト材料のコントラスト向上の目的でジスルホニルジアゾメタンに酸不安定基である α -ブトキシカルボニルオキシ基、エトキシエチル基やテトラヒドロピラニル基を導入しているものもある（特開平10-90884号公報）。しかしながら、本発明者らの検討では化合物の安定性に欠き、また現像／レジスト除去時の異物に対する効果も十分ではない。

【0014】また、レジスト材料において2種以上の光酸発生剤の使用（併用）は公知の技術であるが（特開平8-123032号公報）、放射線の照射により3つ以上のフッ素原子を有するスルホン酸を発生する化合物と、放射線の照射によりフッ素原子を全くもたないスル

*スルホニウム塩やヨードニウム塩系の光酸発生剤に見られるような樹脂への相溶性の悪さやレジスト溶剤への溶解性の低さもなく、化学増幅型レジスト、特にKrFエキシマレーザーを用いた化学増幅ボジ型レジスト材料の光酸発生剤として好適に用いられる。

【0009】

【化3】

ホン酸を発生する化合物との組合わせからなる感放射線性光酸発生剤を含有することにより、ナノエッジラフネスあるいは膜面荒れを生じることがなく、解像度が優れるとの報告や（特開平11-72921号公報）、アルキルスルホニル基及びアリールスルホニル基を有するビススルホニルジアゾメタンあるいはアリールスルホニル基及びアルコキシ置換アリールスルホニル基を有するビススルホニルジアゾメタンのような非対称ビススルホニルジアゾメタンと酸不安定基を有するポリヒドロキシシチレン誘導体を重合体として用いたレジスト材料が、従来品と同等以上の解像力、十分な感度及び耐熱性に著しく優れるとの報告がある（特開平11-38604号公報）。しかしながら、本発明者らの検討では、解像性及び現像時のパターン上の異物に対する効果において満足できず、更に左右非対称のビススルホニルジアゾメタンは、合成的、工業的に難易である。

【0015】一方、微細化に伴う解像性の向上を目的として多価エノールエーテル化合物とポリヒドロキシシチレンに代表されるアルカリ可溶性樹脂を基板上で熱架橋させ、放射線照射、PEB等の工程を経てパターンを得るボジ型感光性組成物（特開平6-148889号公報）、感光性酸発生体と重合体であってヒドロキシシチレンとアクリレート、メタクリレート又はアクリルレートとメタクリレートの混合物とを含む感光性レジスト組成物（特開平6-266112号公報）が報告されているが、解像性パターンプロファイル形状が満足ではなく、また上記既存のビススルホニルジアゾメタンを用いた場合には現像／レジスト除去時の異物の問題がある。

【0016】感光剤あるいは光酸発生剤の溶解性は、非化学増幅型レジスト材料のキノンジアジド感光剤を用いたところから問題となっており、具体的には光酸発生剤のレジスト溶剤への溶解性や光酸発生剤と樹脂との相溶性、露光、PEB後の光分解物と非分解物（光酸発生剤）の現像液との溶解性（親和性）、更にはレジスト除去（剥離）時の除去溶剤との溶解性の問題である。これらが悪い場合には、保存中に光酸発生剤の析出、濾過困

20

30

40

50

難、塗布むら、ストリエーション、レジスト感度異常、現像後のパターン上／スペース部の異物、溶け残り、染み等の問題を生じる可能性がある。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】レジスト材料の光酸発生剤としては、レジスト溶剤及び樹脂に対する溶解性（相溶性）が十分高いこと、保存安定性が良好であること、毒性がないこと、塗布性が良好であること、現像後のパターン形成時、更にはレジスト剥離時に異物を生じないこと、パターンプロファイル形状、PED安定性が良好であることが求められるが、従来の光酸発生剤、特にジアゾスルホン系光酸発生剤はこれらをすべて満たしていない。

【0018】最近において、集積回路のパターンの微細化に伴い、解像性はもちろんのこと、現像後、剥離後の異物の問題はより厳しくなってきた。

【0019】本発明の目的は、上記の種々問題を解決しつつ、特に解像性やパターンプロファイル形状、現像*

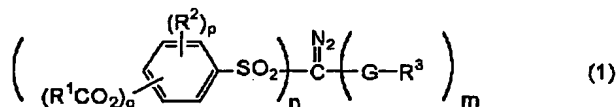
*後、剥離後の異物が少ない化学増幅型レジスト材料に好適な光酸発生剤として有効な新規スルホニルジアゾメタン化合物及びこれからなる光酸発生剤を提供するものである。

【0020】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、下記式（1）で示されるジアゾメタン化合物、特に（1a）で示されるジアゾメタン化合物を化学増幅型レジスト材料の光酸発生剤として用いることにより、溶解性、保存安定性、塗布性に優れ、PEDが長時間にわたる場合にも線幅変動、形状劣化が少なく、塗布後、現像後、剥離後の異物が少なく、現像後のパターンプロファイル形状に優れ、微細加工に適した高解像性を有し、特に遠紫外リソグラフィーにおいて大いに威力を発揮することを見出した。

【0021】

【化4】

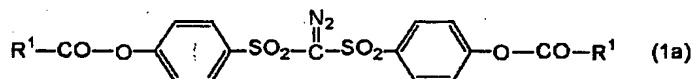


（式中R¹は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の置換もしくは非置換のアルキル基、あるいは炭素数6～14の置換もしくは非置換のアリール基を示す。R²は同一でも異なってもよく、炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。GはSO₂又はCOを示し、R³は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の置換もしくは非置換のアルキル基、あるいは炭素数※

※6～14の置換もしくは非置換のアリール基を示す。pは0～4の整数、qは1～5の整数であり、1 ≤ p + q ≤ 5である。nは1又は2であり、mは0又は1である。また、n + m = 2である。）

【0022】

【化5】



（式中R¹は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の置換もしくは非置換のアルキル基、あるいは炭素数6～14の置換もしくは非置換のアリール基を示す。）

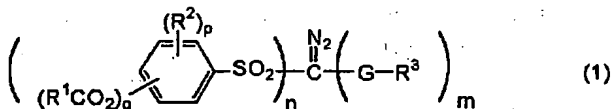
【0023】即ち、本発明の上記式（1）のジアゾメタン化合物を化学増幅型レジスト材料の光酸発生剤として用いると、カルボン酸エステル部位の効果で高解像度、広範囲の焦点深度を有するレジスト像を得ることができ、適度な拡散性を有するためPEDによるパターンプ

☆少なくすることができることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

【0024】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明は、まず第一に、下記一般式（1）で示され、アルキル又はアリールカルボニルオキシフェニル基を有する新規なスルホニルジアゾメタン化合物を提供するものである。

【0025】

【化6】

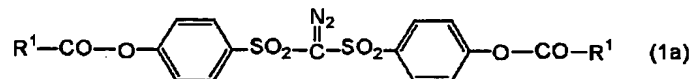


（式中R¹は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の置換もしくは非置換のアルキル基、あるいは炭素数6～14の置換もしくは非置換のアリール基を示す。R²は同一でも異なってもよく、炭素数1～6の直鎖状、分

岐状又は環状のアルキル基を示す。GはSO₂又はCOを示し、R³は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の置換もしくは非置換のアルキル基、あるいは炭素数6～14の置換もしくは非置換のアリール基を示す。p

は0~4の整数、qは1~5の整数であり、 $1 \leq p+q \leq 5$ である。nは1又は2であり、mは0又は1である。また、 $n+m=2$ である。)

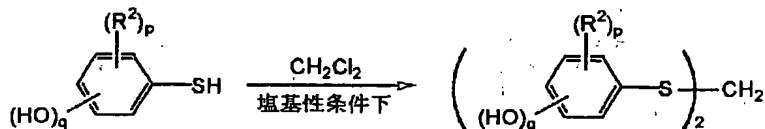
【0026】この場合、式(1)のスルホニルジアゾメタンとしては、特に下記一般式(1a)で示されるアル*



(式中 R^1 は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状の置換もしくは非置換のアルキル基、あるいは炭素数6~14の置換もしくは非置換のアリール基を示す。)

【0028】上記式(1)及び(1a)において、 R^1 は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状の置換もしくは非置換のアルキル基、あるいは炭素数6~14の置換もしくは非置換のアリール基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、sec-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分岐状又は環状の置換もしくは非置換のアルキル基、あるいはフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリイソプロピルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等のアルコキシ置換又は非置換のアリール基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0029】また、上記式(1)において、 R^2 は同一でも異なってもよく、炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、sec-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。Gは SO_2 又はCOを示し、 R^3 は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状の置換もしくは非置換のアルキル基、あるいは炭素数6~14の置換もしくは非置換のアリール基を示す※40



(p、q、 R^2 は上記と同じ)

あるいは置換チオフェノールをホルムアルデヒド(パラホルムアルデヒド)と硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸のような酸性条件下で縮合することもできる。

【0033】また、 $n=1$ の場合、即ち非対称のスルホ

*キル又はアリールカルボニルオキシフェニル基を有するビススルホニルジアゾメタンが好ましい。

【0027】

【化7】

※す。具体的に、 R^2 はメチル基、エチル基、n-プロピル基、sec-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、あるいはフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-tert-ブトキシフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-シクロヘキシロキシフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリイソプロピルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等のアルコキシ置換又は非置換のアリール基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。pは0~4の整数、qは1~5の整数であり、 $1 \leq p+q \leq 5$ である。nは1又は2であり、mは0又は1である。また、 $n+m=2$ である。

【0030】次に、本発明のスルホニルジアゾメタンの合成方法につき説明するが、合成方法はこれらに限定されるものではない。

【0031】まず、 $n=2$ の場合、即ち対称型のビススルホニルジアゾメタンの場合には、特開平3-103854号公報のように、置換チオフェノールをジクロロメタンと塩基性条件下で縮合することが望ましい。より好ましくは、p-ヒドロキシチオフェノール等の水酸基含有のチオフェノールをメタノール、エタノール等のアルコール溶媒中で、塩基として水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを用いてジクロロメタンと縮合させ、ホルムアルデヒド(ヒドロキシフェニルチオ)アセタールを得る方法がある。

【0032】

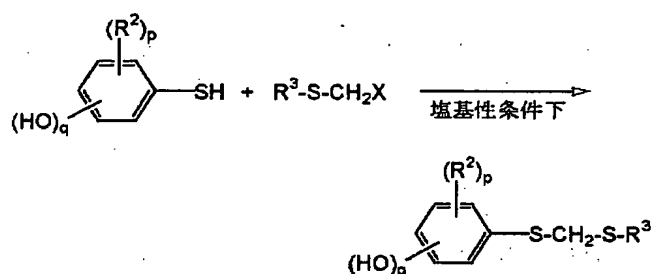
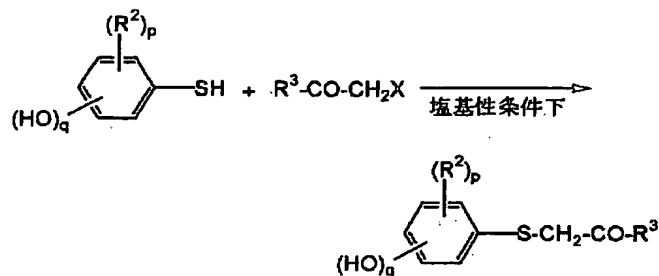
【化8】

ニルジアゾメタンの場合には、ハロメチルチオエーテルとヒドロキシチオフェノールあるいは α -ハロメチルケトンとヒドロキシチオフェノールを反応させる。ハロメチルチオエーテルは対応するチオールとホルムアルデヒド、塩化水素から調製することができる(J. Am. C

hem. Soc., 86. 4383 (1964), J. *【0034】

Am. Chem. Soc., 67. 655 (194) 【化9】

5), 米国特許第2,354,229号公報)。 *



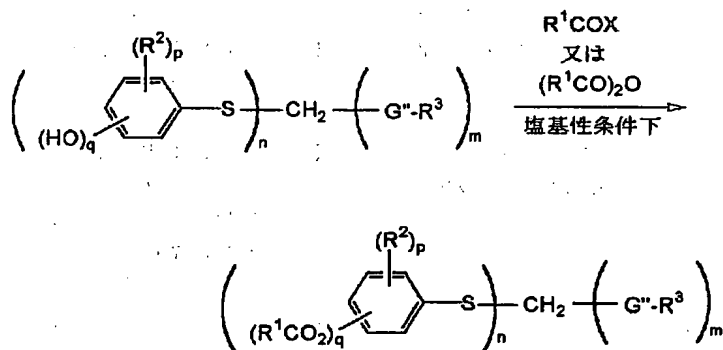
(p, q, R², R³は上記と同じ。Xはハロゲン原子を示す。)

※酸ハライドあるいはカルボン酸無水物と反応させる。

【0036】

【0035】次いで、R¹COX (Xはハロゲン原子を示す)あるいは(R¹CO)₂O、即ち対応するカルボン※

【化10】



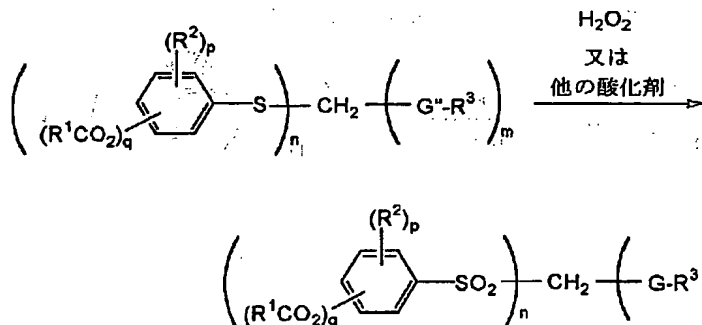
(p, q, n, m, R¹, R², R³, Xは上記と同じ。G' 'はSあるいはCOを示す。)

☆素水等の酸化剤で酸化し、対応するスルホニルメタンを得る。

【0037】更に、特開平4-211258号公報のよ
うに、タングステン酸ナトリウム等の存在下、過酸化水☆

【0038】

【化11】

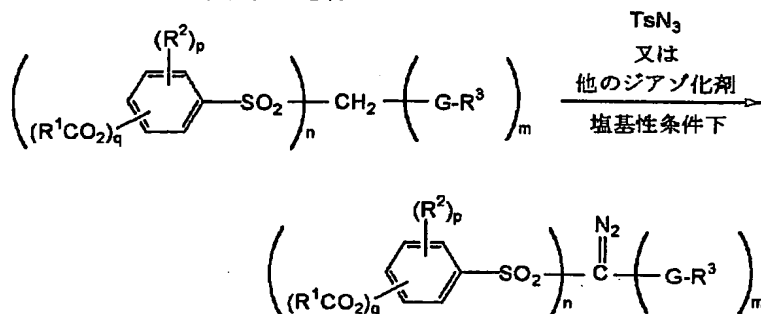


(p, q, n, m, R¹, R², R³, X, G' ', Gは 50 上記と同じ。)

【0039】これを塩基性条件下、p-トルエンスルホ
ニルアジド、p-ドデシルベンゼンスルホニルアジド、
p-アセトアミドベンゼンスルホニルアジド等でジアゾ
化することで目的のビススルホニルジアゾメタンを得*

【0040】

【化12】



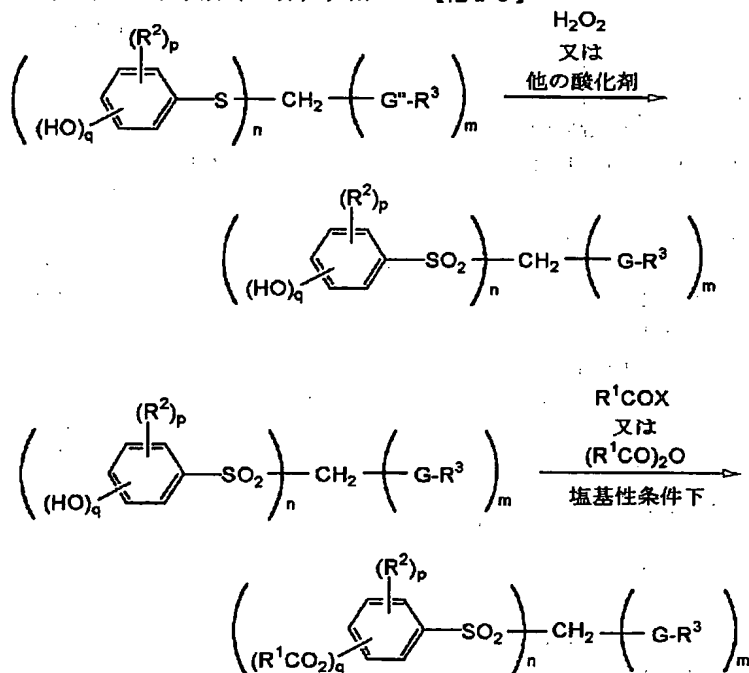
(p, q, n, m, R¹, R², R³, Gは上記と同じ。)

【0041】また、上記のホルムアルデヒド(ヒドロキシフェニルチオ)アセタールと対応するスルホニルハライドあるいはスルホン酸無水物を反応させてスルホン酸エステルを導入する代わりに、ホルムアルデヒド(ヒドロキシフェニルチオ)アセタールを過酸化水素水等の酸化剤で酸化し、(ヒドロキシフェニルスルホニル)メ

※タンを得た後、R¹COX (Xはハロゲン原子を示す)あるいは(R¹CO)₂O、即ち対応するカルボン酸ハライドあるいはカルボン酸無水物を反応させて(アルキル又はアリアルカルボニルオキシフェニルスルホニル)メタンを合成し、次いで上記方法でジアゾ化させてもよい。

【0042】

【化13】



(p, q, n, m, R¹, R², R³, X, G', Gは上記と同じ。)

【0043】更には、ビス(ヒドロキシフェニルスルホニル)メタンをジアゾ化した後に対応するスルホニルハ

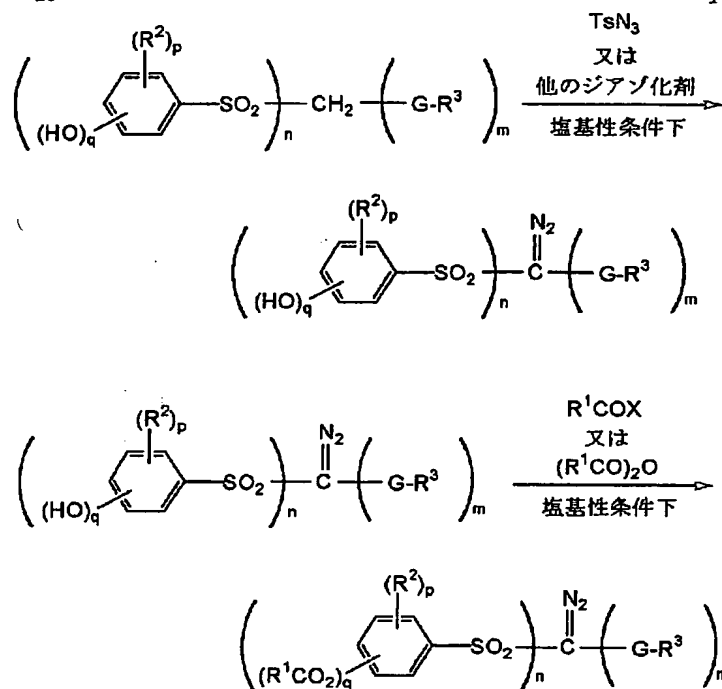
ライドあるいはスルホン酸無水物とを反応させ、スルホン酸エステルを導入する方法もある。

【0044】

【化14】

13

14



(p、q、n、m、R¹、R²、R³、X、Gは上記と同じ。)

【0045】しかしながら、上記方法では(ヒドロキシフェニルスルホニル)メタンの水溶性が高く、単離、精製に困難な場合が多く、フェノール性水酸基を持つビス

スルホニルメタンのジアゾ化は困難を伴う場合が多い。
 【0046】本発明の式(1)、(1a)で示されるスルホニルジアゾメタンの例としては、ビス(4-アセチルオキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-
 30 4-プロピオニルオキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-(n-ブチリルオキシ)フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-(ピバロイルオキシ)フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-(iso-ブチリルオキシ)フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-(シクロヘキシルカルボニルオキシ)フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-ベンゾイルオキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-(4'-
 40 4'-トルエンカルボニルオキシ)フェニルスルホニル)ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル)(メチルスルホニル)ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル)(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル)(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル)(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル)(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル)(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル)
 50 4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、(4-

(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル)(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、(4-プロピオニルカルボニルオキシフェニルスルホニル)(メチルスルホニル)ジアゾメタン、(4-プロピオニルオキシフェニルスルホニル)(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、(4-プロピオニルオキシフェニルスルホニル)(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、(4-プロピオニルオキシフェニルスルホニル)(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、(4-プロピオニルオキシフェニルスルホニル)(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、(4-プロピオニルオキシフェニルスルホニル)(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、(4-プロピオニルオキシフェニルスルホニル)(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、(4-プロピオニルオキシフェニルスルホニル)(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、(4-(iso-ブチリルオキシ)フェニルスルホニル)(メチルスルホニル)ジアゾメタン、(4-(iso-ブチリルオキシ)フェニルスルホニル)(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、(4-(iso-ブチリルオキシ)フェニルスルホニル)(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、(4-(iso-ブチリルオキシ)フェニルスルホニル)(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、(4-(iso-ブチリルオキシ)フェニルスルホニル)(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、(4-(iso-ブチリルオキシ)フェニルスルホニル)(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、(4-

(i s o - プチリルオキシ) フェニルスルホニル) (4-tert-プチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、(4-(i s o - プチリルオキシ) フェニルスルホニル) (4-tert-ブトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、(4-(ピバロイルオキシ) フェニルスルホニル) (メチルスルホニル) ジアゾメタン、(4-(ピバロイルオキシ) フェニルスルホニル) (tert-プチルスルホニル) ジアゾメタン、(4-(ピバロイルオキシ) フェニルスルホニル) (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、(4-(ピバロイルオキシ) フェニルスルホニル) (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、(4-(ピバロイルオキシ) フェニルスルホニル) (p-トルエンカルボニル) ジアゾメタン、(4-(ピバロイルオキシ) フェニルスルホニル) (2, 4-ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、(4-(ピバロイルオキシ) フェニルスルホニル) (4-tert-プチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、(4-(ピバロイルオキシ) フェニルスルホニル) (4-tert-ブトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル) (メチルカルボニル) ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル) (tert-プチルカルボニル) ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル) (シクロヘキシルカルボニル) ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル) (ベンゾイル) ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル) (p-トルエンカルボニル) ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル) (2, 4-ジメチルフェニルカルボニル) ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル) (4-tert-プチルフェニルカルボニル) ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル) (4-tert-ブトキシフェニルカルボニル) ジアゾメタン、(4-プロピオニルオキシフェニルスルホニル) (メチルカルボニル) ジアゾメタン、(4-プロピオニルオキシフェニルスルホニル) (tert-プチルカルボニル) ジアゾメタン、(4-プロピオニルオキシフェニルスルホニル) (シクロヘキシルカルボニル) ジアゾメタン、(4-プロピオニルオキシフェニルスルホニル) (ベンゾイル) ジアゾメタン、(4-プロピオニルオキシフェニルスルホニル) (p-トルエンカルボニル) ジアゾメタン、(4-プロピオニルオキシフェニルスルホニル) (2, 4-ジメチルフェニルカルボニル) ジアゾメタン、(4-プロピオニルオキシフェニルスルホニル) (4-tert-プチルフェニルカルボニル) ジアゾメタン、(4-プロピオニルオキシフェニルスルホニル) (4-tert-ブトキシフェニルカルボニル) ジアゾメタン、(4-(i s o - プチリルオキシ) フェニルスルホニル) (メチルカルボニル) ジアゾメタン、(4-(i s o - プチリルオキシ) フェニルスルホニル) (tert-プチルカルボニル) ジア

ゾメタン、(4-(i s o - プチリルオキシ) フェニルスルホニル) (シクロヘキシルカルボニル) ジアゾメタン、(4-(i s o - プチリルオキシ) フェニルスルホニル) (ベンゾイル) ジアゾメタン、(4-(i s o - プチリルオキシ) フェニルスルホニル) (p-トルエンカルボニル) ジアゾメタン、(4-(i s o - プチリルオキシ) フェニルスルホニル) (2, 4-ジメチルフェニルカルボニル) ジアゾメタン、(4-(i s o - プチリルオキシ) フェニルスルホニル) (4-tert-プチルフェニルカルボニル) ジアゾメタン、(4-(i s o - プチリルオキシ) フェニルスルホニル) (4-tert-ブトキシフェニルカルボニル) ジアゾメタン、(4-(ピバロイルオキシ) フェニルスルホニル) (メチルカルボニル) ジアゾメタン、(4-(ピバロイルオキシ) フェニルスルホニル) (tert-プチルカルボニル) ジアゾメタン、(4-(ピバロイルオキシ) フェニルスルホニル) (シクロヘキシルカルボニル) ジアゾメタン、(4-(ピバロイルオキシ) フェニルスルホニル) (ベンゾイル) ジアゾメタン、(4-(ピバロイルオキシ) フェニルスルホニル) (p-トルエンカルボニル) ジアゾメタン、(4-(ピバロイルオキシ) フェニルスルホニル) (2, 4-ジメチルフェニルカルボニル) ジアゾメタン、(4-(ピバロイルオキシ) フェニルスルホニル) (4-tert-プチルフェニルカルボニル) ジアゾメタン、(4-(ピバロイルオキシ) フェニルスルホニル) (4-tert-ブトキシフェニルカルボニル) ジアゾメタン等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0047】次に、本発明の一般式(1)で示される化学増幅型レジスト材料に用いられる光酸発生剤について詳述する。

【0048】本発明の一般式(1)で示されるスルホニルジアゾメタン化合物は、紫外線、遠紫外線、電子線、X線、エキシマレーザ、γ線、シンクロトロン放射線などの放射線に感応する集積回路を作成するためのレジスト材料として好適な化学増幅型レジスト材料の光酸発生剤として好適に用いられる。この場合、本発明の一般式(1)で示されるスルホニルジアゾメタンは、ポジ型及びネガ型の光酸発生剤として用いることができる。具体的態様は下記の通りである。

<1> (A) 有機溶剤

(B) 酸の作用でアルカリ現像液に対する溶解性が変化する樹脂

(C) 上記一般式(1)で示される放射線照射により酸を発生するスルホニルジアゾメタンを含むことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料

<2> 更に

(D) 放射線照射により酸を発生する上記一般式(1)以外の光酸発生剤を含むことを特徴とする<1>記載の化学増幅ポジ型レジスト材料

<3>更に

(E) 酸の作用でアルカリ現像液に対する溶解性が変化する分子量 3,000 以下の化合物を含むことを特徴とする<1>、<2>記載の化学増幅ポジ型レジスト材料<4>更に

(F) 塩基性添加物を含むことを特徴とする<1>〜<3>記載の化学増幅ポジ型レジスト材料

<5>更に

(G) 有機酸誘導体を含むことを特徴とする<1>〜<4>記載の化学増幅ポジ型レジスト材料

<6> (A) 有機溶剤

(H) アルカリ可溶性樹脂

(I) 酸の作用により架橋構造を形成する酸架橋剤

(C) 上記一般式 (1) で示される放射線照射により酸を発生するスルホニルジアゾメタンを含むことを特徴とする化学増幅ネガ型レジスト材料

<7>更に上記 (D) 成分を含むことを特徴とする<6>記載の化学増幅ネガ型レジスト材料

<8>更に上記 (F) 成分を含むことを特徴とする<6>、<7>記載の化学増幅ネガ型レジスト材料

<9>更に

(J) 分子量 2,500 以下のアルカリ可溶性化合物を含むことを特徴とする<6>〜<8>記載の化学増幅ネガ型レジスト材料が挙げられるが、これに限定されるものではない。以下、詳細に各成分につき記載する。

【0049】 (A) 成分の有機溶剤としては、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸シクロヘキシル、酢酸 3-メトキシブチル、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、3-エトキシエチルプロピオネート、3-エトキシメチルプロピオネート、3-メトキシメチルプロピオネート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ジアセトンアルコール、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、γブチロラクトン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、テトラメチレンスルホン等が挙げられるが、これに限定されるものではない。特に好ましいものは、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、乳酸アルキルエステルである。これらの溶剤は単独でも2種以上混合してもよい。好ましい混合溶剤の例は、プロピレン

グリコールアルキルエーテルアセテートと乳酸アルキルエステルである。なお、上記プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートのアルキル基は炭素数1〜4のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられるが、中でもメチル基、エチル基が好適である。また、このプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートには1,2置換体と1,3置換体があり、置換位置の組合せで3種の異性体があるが、単独あるいは混合いずれの場合でもよい。

10 【0050】 また、上記の乳酸アルキルエステルのアルキル基は炭素数1〜4のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられるが、中でもメチル基、エチル基が好適である。

【0051】 溶剤としてプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートを添加する際には、全溶剤に対して50重量%以上とすることが好ましく、乳酸アルキルエステルを添加する際には、全溶剤に対して50重量%以上とすることが好ましい。また、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートと乳酸アルキルエステルの混合溶剤を溶剤として用いる際には、その合計量が全溶剤に対して50重量%以上であることが好ましい。この場合、更に好ましくは、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートを60〜95重量%、乳酸アルキルエステルを5〜40重量%の割合とすることが好ましい。プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートが少ないと、塗布性劣化等の問題があり、多すぎると溶解性不十分、パーティクル、異物の発生の問題がある。

30 【0052】 乳酸アルキルエステルが少ないと溶解性不十分、パーティクル、異物の増加等の問題があり、多すぎると粘度が高くなり塗布性が悪くなる上、保存安定性の劣化等の問題がある。

【0053】 (B) 成分の酸の作用でアルカリ現像液に対する溶解性が変化する樹脂としては、特に制限されないが、アルカリ可溶性樹脂のフェノール性水酸基及び／又はカルボキシ基の一部あるいは全部をC-O-C結合を有する酸に不安定な保護基で保護したものである。

40 【0054】 上記のフェノール性水酸基及び／又はカルボキシ基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、α-メチル-p-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシ2-メチルスチレン、4-ヒドロキシ3-メチルスチレン、メタクリル酸、アクリル酸のホモあるいはコポリマーや、これらのポリマーの末端にカルボン酸誘導体、ジフェニルエチレン等を導入したコポリマーが挙げられる。

50 【0055】 更にアルカリ現像液への溶解性を極端に低下させないような割合で、上記のユニットの他に、スチレン、α-メチルスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ヒドロキシスチレンの水素添加物、無水マレイン酸、マレイミド等のアルカリ溶解性部位をもたないユニットを導入したコポリマーでもよい。こ

で、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの置換基としては、酸により分解が起こらないものであればいずれのものでもよい。具体的には、炭素数 1~8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アリール基等の芳香族基などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

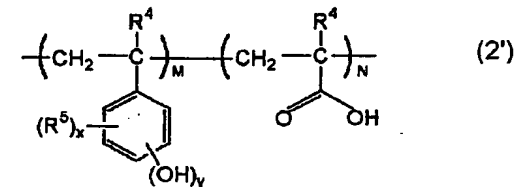
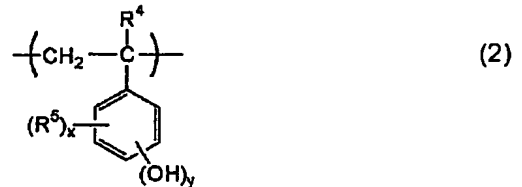
【0056】アルカリ可溶性ポリマーの例を以下に示すが、これは (B) 成分の酸の作用でアルカリ現像液に対する溶解性が変化する樹脂の原料及び (H) 成分のアルカリ可溶性樹脂としても用いることができる。例としては、ポリ p-ヒドロキシスチレン、ポリ m-ヒドロキシスチレン、ポリ 4-ヒドロキシ 2-メチルスチレン、ポリ 4-ヒドロキシ 3-メチルスチレン、ポリ α-メチル p-ヒドロキシスチレン、部分水素添加ポリ p-ヒドロキシスチレンコポリマー、ポリ (p-ヒドロキシスチレン-α-メチル p-ヒドロキシスチレン) コポリマー、ポリ (p-ヒドロキシスチレン-α-メチルスチレン) コポリマー、ポリ (p-ヒドロキシスチレン-スチレン) コポリマー、ポリ (p-ヒドロキシスチレン-m-ヒドロキシスチレン) コポリマー、ポリ (p-ヒドロキシスチレン-スチレン) コポリマー、ポリ (p-ヒドロキシスチレン-アクリル酸) コポリマー、ポリ (p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸) コポリマー、ポリ (p-ヒドロキシスチレン-メチルアクリレート) コポリマー、ポリ (p-ヒドロキシスチレン-アクリル酸-メチルメタクリレート) コポリマー、ポリ (p-ヒドロキシスチレン-メチルアクリレート) コポリマー、ポリ (p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸-メチルメタクリレート) コポリマー、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリ (アクリル酸-メチルアクリレート) コポリマー、ポリ (メタクリル酸-メチルメタクリレート) コポリマー、ポリ (アクリル酸-マレイミド) コポリマー、ポリ (メタクリル酸-マレイミド) コポリマー、ポリ (p-ヒドロキシスチレン-アクリル酸-マレイミド) コポリマー、ポリ (p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸-マレイミド) コポリマー等が挙げられるが、これらの組合わせに限定されるものではない。

【0057】好ましくは、ポリ p-ヒドロキシスチレン、部分水素添加ポリ p-ヒドロキシスチレンコポリマー、ポリ (p-ヒドロキシスチレン-スチレン) コポリマー、ポリ (p-ヒドロキシスチレン-アクリル酸) コポリマー、ポリ (p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸) コポリマーが挙げられる。

【0058】特に、下記の単位 (2) 又は (2') を有するアルカリ可溶性樹脂が好ましい。

【0059】

【化 15】



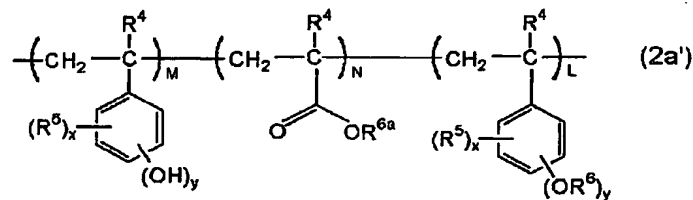
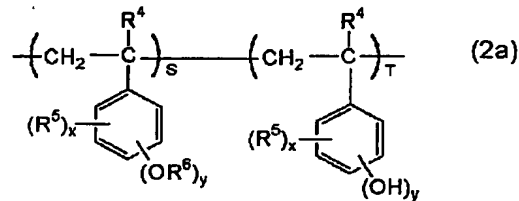
(式中、R⁴は水素原子又はメチル基を示し、R⁵は炭素数 1~8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。x は 0 又は正の整数、y は正の整数であり、x + y ≤ 5 を満足する数である。M、N は正の整数で、0 < N / (M + N) ≤ 0.5 を満足する数である。)

【0060】分子量は重量平均分子量で 3,000~100,000 が好ましく、3,000 未満ではポリマーとしての能力として劣り、耐熱性が低く、成膜性が十分でない場合が多く、100,000 を超えると分子量が大きすぎるため、現像液への溶解性、レジスト溶剤への溶解性等に問題を生じる。また、分散度は 3.5 以下、好ましくは 1.5 以下が好ましい。分散度が 3.5 より大きいと解像性が劣化する場合が多い。製造方法には特に限定されないが、ポリ p-ヒドロキシスチレン等にはリビングアニオン重合を用いることで分散度の低い (狭分散性の) ポリマーを合成することができる。

【0061】本発明の上記一般式 (1) で示されるスルホニルジアゾメタンを用いたレジスト材料は、(B) 成分として、C-O-C 結合 (酸不安定基) を有し、酸の作用で C-O-C 結合が切断することによりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する樹脂 (特に上記アルカリ可溶性樹脂) を用いることが有効であり、特に上記式 (2) の繰り返し単位を有し、そのフェノール性水酸基の水素原子が 1 種又は 2 種以上の酸不安定基によってフェノール性水酸基の水素原子全体の平均 0 モル% を超え 80 モル% 以下の割合で置換されている重量平均分子量 3,000~100,000 の高分子化合物が好ましい。

【0062】あるいは、上記式 (2') の繰り返し単位を有する高分子化合物 (p-ヒドロキシスチレン及び/又は α-メチル p-ヒドロキシスチレンと、アクリル酸及び/又はメタクリル酸とを含むコポリマー) において、アクリル酸及び/又はメタクリル酸のカルボキシル基の水素原子が 1 種又は 2 種以上の酸不安定基により置換され、この高分子化合物中におけるアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルに基づく単位が平均 0 モル% を超え 50 モル% 以下の割合で含有されている高分子

化合物が好ましく、更に *p*-ヒドロキシステレン及び／又は α -メチル-*p*-ヒドロキシステレンのフェノール性水酸基の水素原子の一部が 1 種又は 2 種以上の酸不安定基により置換されていてもよい。この場合、高分子化合物中のアクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルと酸不安定基により置換された *p*-ヒドロキシステレン及び／又は α -メチル-*p*-ヒドロキシステレンに基づく単位は平均 0 モル% を超え 80 モル% 以下の割合*



(式中、 R^4 は水素原子又はメチル基を示し、 R^5 は炭素数 1～8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、 R^6 は酸不安定基を示す。 R^{6a} は水素原子又は酸不安定基であるが、少なくとも一部、好ましくは全部が酸不安定基である。 x は 0 又は正の整数、 y は正の整数であり、 $x + y \leq 5$ を満足する数であり、 y が 2 以上の場合、 R^6 は互いに同一であっても異なってもよい。 S 、 T は正の整数で、 $0 < S / (S + T) \leq 0.8$ であり、 M 、 N は正の整数で、 L は 0 又は正の整数であり、 $0 < N / (M + N) \leq 0.5$ 、及び $0 < (N + L) / (M + N + L) \leq 0.8$ を満足する数である。)

【0065】なお、 R^5 は炭素数 1～8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル

* 合で含有している高分子化合物が好ましい。

【0063】このような高分子化合物としては、下記一般式 (2a) 又は式 (2a') で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量 3,000～100,000 の高分子化合物が挙げられる。

【0064】

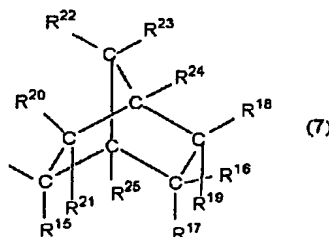
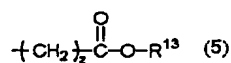
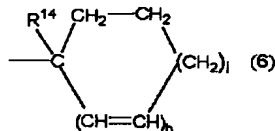
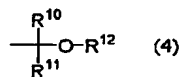
【化 16】

※ル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等を例示できる。

【0066】ここで、酸不安定基としてアルカリ可溶性樹脂のフェノール性水酸基の一部、カルボキシ基の一部あるいは全部を $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 結合を有する酸に不安定な置換基で保護する場合、酸不安定基としては、種々選定されるが、特に下記一般式 (4)～(7) で示される基、炭素数 4～20、好ましくは 4～15 の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数 1～6 のトリアルキルシリル基、炭素数 4～20 のオキソアルキル基等であることが好ましい。

【0067】

【化 17】

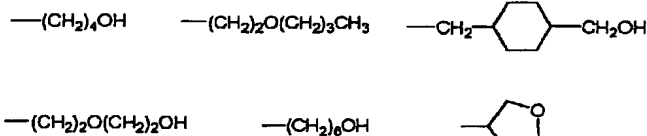


【0068】式中、 R^{10} 、 R^{11} は水素原子又は炭素数 1～18、好ましくは 1～10 の直鎖状、分岐状又は環状

のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-

23

ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等を例示できる。R¹²は炭素数1~18、好ましくは1~10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基が挙げられ、更にこれらの水素原子の一部が水酸*



【0070】R¹⁰とR¹¹、R¹⁰とR¹²、R¹¹とR¹²とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR¹⁰、R¹¹、R¹²はそれぞれ炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0071】R¹³は炭素数4~20、好ましくは4~15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基又は上記一般式(4)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-イソプロピルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-イソプロピルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサ-4-イル基、5-メチル-5-オキソオキサ-4-イル基等が挙げられる。zは0~6の整数である。

【0072】R¹⁴は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6~20の置換されていてもよいアリール基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基等を例示でき、置換されていてもよいアリール基として具体的にはフェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル

24

*基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0069】

【化18】

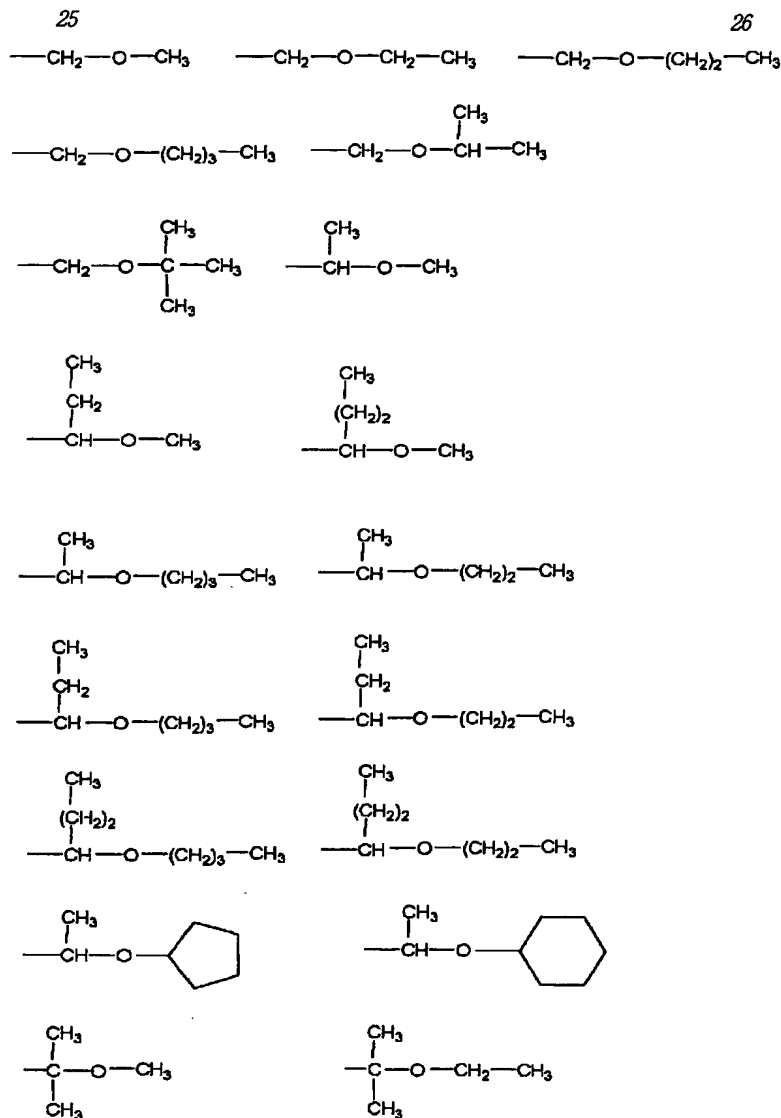
基等を例示できる。hは0又は1、iは0、1、2、3のいずれかであり、2h+i=2又は3を満足する数である。

【0073】R¹⁵は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6~20の置換されていてもよいアリール基を示し、具体的にはR¹⁴と同様のものが例示できる。R¹⁶~R²⁵はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~15のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基を示し、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルプロピル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルプロピル基等の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等に置換されたものを例示できる。R¹⁶~R²⁵は互いに環を形成していてもよく(例えば、R¹⁶とR¹⁷、R¹⁶とR¹⁸、R¹⁷とR¹⁹、R¹⁸とR¹⁹、R²⁰とR²¹、R²²とR²³等)、その場合には炭素数1~15のヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を示し、上記1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。また、R¹⁶~R²⁵は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい(例えば、R¹⁶とR¹⁸、R¹⁸とR²⁴、R²²とR²⁴等)。

【0074】上記式(4)で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

【0075】

【化19】



【0076】上記式(4)で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が例示できる。

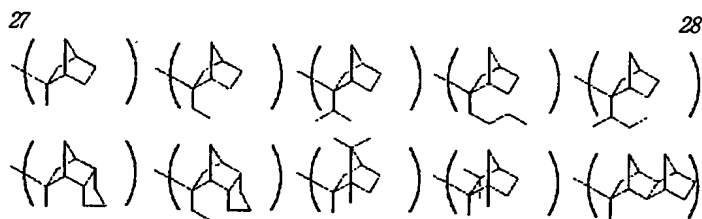
【0077】上記式(5)の酸不安定基としては、具体的にはtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒ

ドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0078】上記式(6)の酸不安定基としては、具体的には1-メチルシクロペンチル、1-エチルシクロペンチル、1-n-プロピルシクロペンチル、1-イソプロピルシクロペンチル、1-n-ブチルシクロペンチル、1-sec-ブチルシクロペンチル、1-メチルシクロヘキシル、1-エチルシクロヘキシル、3-メチル-1-シクロペンテン-3-イル、3-エチル-1-シクロペンテン-3-イル、3-メチル-1-シクロヘキセン-3-イル、3-エチル-1-シクロヘキセン-3-イル等が例示できる。上記式(7)の酸不安定基としては、具体的には下記の基が例示できる。

【0079】

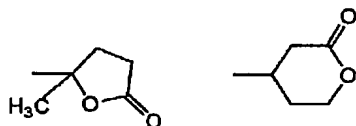
【化20】



【0080】炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基、3-エチル-3-ペンチル基、ジメチルベンジル基等が挙げられる。各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基としてはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基等が挙げられる。炭素数4～20のオキソアルキル基としては、3-オキソシクロヘキシル基、下記式で示される基が挙げられる。

【0081】

【化21】



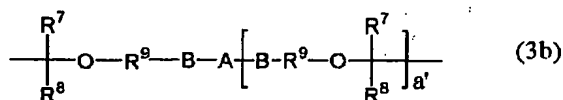
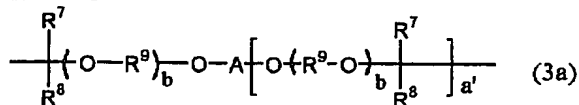
【0082】本発明の上記一般式(1)で示されるスルホニルジアゾメタンを用いたレジスト材料において、

(B)成分の樹脂は、上記フェノール性水酸基の水素原子の一部が1種又は2種以上の酸不安定基により部分置換され、かつ残りのフェノール性水酸基の水素原子が式(2)又は式(2')で示される高分子化合物のフェノール性水酸基全体の平均0モル%を超え50モル%以下の割合で下記一般式(3a)又は(3b)で示されるC-O-C基を有する架橋基により分子内及び/又は分子間で架橋されている高分子化合物とすることもできる。

【0083】上記C-O-C基を有する架橋基としては、下記一般式(3a)又は(3b)で示される基、好ましくは下記一般式(3a')又は(3b')で示される基を挙げることができる。

【0084】

【化22】

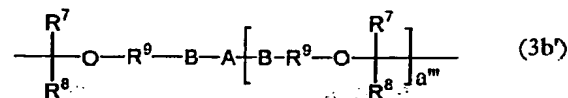
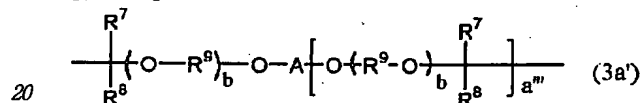


(式中、R⁷、R⁸は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。また、R⁷とR⁸は環を形成してもよく、環を形成する場合にはR⁷、R⁸はそれぞれ炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R⁹は炭素数1～10の直鎖状、分岐

状又は環状のアルキレン基を示し、bは0又は1～10の整数である。Aは、a'個の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、また、その炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシ基、カルボニル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-又は-NHCONH-を示す。a'は2～8、a'は1～7の整数である。)

【0085】

【化23】



(式中、R⁷、R⁸は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。また、R⁷とR⁸とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR⁷、R⁸は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R⁹は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、bは0又は1～5の整数である。Aは、a''個の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシ基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-又は-NHCONH-を示す。a''は2～4、a''は1～3の整数である。)

【0086】ここで、炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としてはR⁸と同様のものを例示することができる。

【0087】R⁹の炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基等が挙げられる。

【0088】また、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

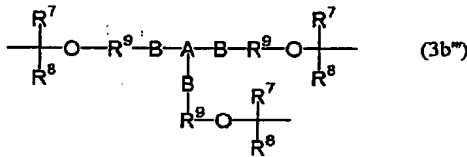
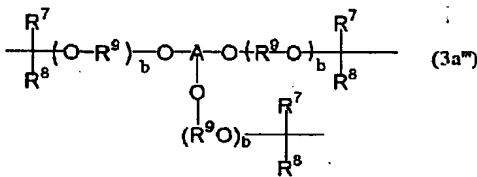
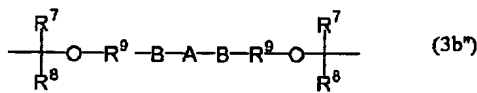
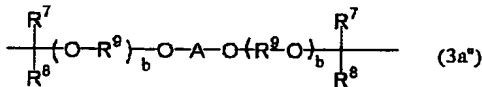
【0089】なお、Aの具体例は後述する。この架橋基

(3a)、(3b)は、後述するアルケニルエーテル化合物、ハロゲン化アルキルエーテル化合物に由来する。

【0090】架橋基は、上記式(3a)、(3b)のa'の値から明らかなように、2価に限られず、3価～8価の基でもよい。例えば、2価の架橋基としては、下記式(3a'')、(3b'')、3価の架橋基としては、下記式(3a''')、(3b''')で示されるものが挙げられる。

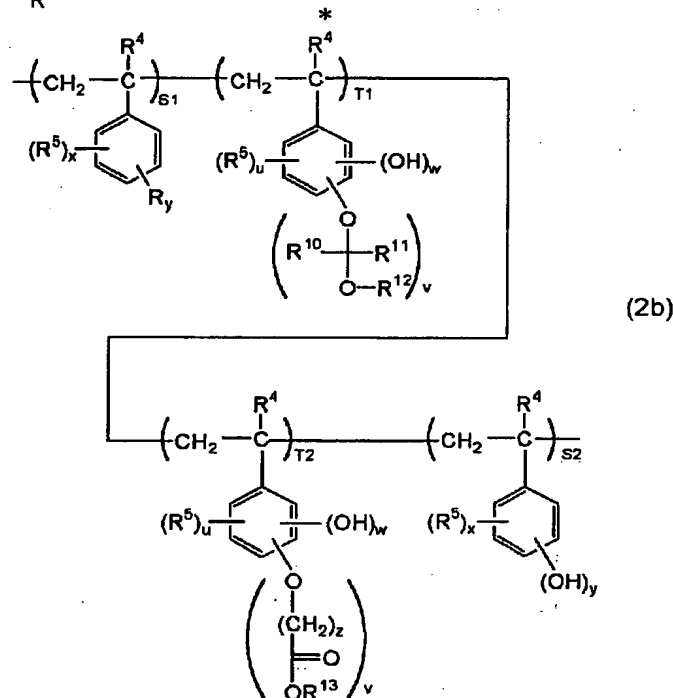
【0091】

【化24】



10 【0093】

【化25】



(式中、Rは酸素原子に結合した上記一般式(3a)又は(3b)で示されるC-O-C基を有する架橋基を示す。R⁴は水素原子又はメチル基を示し、R⁵は炭素数1

*【0092】本発明の一般式(1)で示されるスルホニルジアゾメタンを用いたレジスト材料の高分子化合物としては、具体的な例として、下記一般式(2b)又は(2b')で示される繰り返し単位を有するものが好ましく、更にはこの高分子化合物のRで示されるフェノール性水酸基の水素原子がとれてその酸素原子が上記一般式(3a)又は(3b)で示されるC-O-C基を有する架橋基により分子内及び/又は分子間で架橋されている高分子化合物を挙げることができる。

50 状又は環状のアルキル基を示し、R¹⁰、R¹¹は水素原子又は炭素数1～18の直鎖状、分岐

～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、R¹²は炭素数1～18

のヘテロ原子を有していてもよい1価の炭化水素基を示し、 R^{10} と R^{11} 、 R^{10} と R^{12} 、 R^{11} と R^{12} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{13} は炭素数4～20の三級アルキル基、炭素数7～20のアリール基置換アルキル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は $-CR^{10}R^{11}OR^{12}$ で示される基を示す。 z は0～6の整数である。また、 $S2$ は正数、 $S1$ 、 $T1$ 、 $T2$ は0又は正数であり、 $0 < S1 / (S1 + T1 + T2 + S2) \leq 0.8$ 、 $0 \leq T1 / *10$ 【数1】

$$0 \leq \frac{S1}{S1+T1+S2+T2} \leq 0.5, \text{ 特に } 0.002 \leq \frac{S1}{S1+T1+S2+T2} \leq 0.2$$

$$0 \leq \frac{T1}{S1+T1+S2+T2} \leq 0.5, \text{ 特に } 0 \leq \frac{T1}{S1+T1+S2+T2} \leq 0.4$$

$$0 \leq \frac{T2}{S1+T1+S2+T2} \leq 0.5, \text{ 特に } 0 \leq \frac{T2}{S1+T1+S2+T2} \leq 0.4$$

$$0.4 \leq \frac{S2}{S1+T1+S2+T2} < 1, \text{ 特に } 0.5 \leq \frac{S2}{S1+T1+S2+T2} \leq 0.9$$

$$0 < \frac{T1+T2}{S1+T1+S2+T2} \leq 0.5, \text{ 特に } 0.1 \leq \frac{T1+T2}{S1+T1+S2+T2} \leq 0.4$$

【0095】また、 $T1 / (T1 + T2)$ は0～1、より好ましくは0.5～1、更に好ましくは0.7～1であることが望ましい。

* ($S1 + T1 + T2 + S2$) ≤ 0.8 、 $0 \leq T2 / (S1 + T1 + T2 + S2) \leq 0.8$ 、 $S1 + T1 + T2 + S2 = 1$ を満足する数であるが、 $T1$ と $T2$ が同時に0となることはない。 u 、 w は0又は正の整数、 v は正の整数、 $u + v + w \leq 5$ を満足する数である。 x 、 y はそれぞれ上記と同様の意味を示す。）

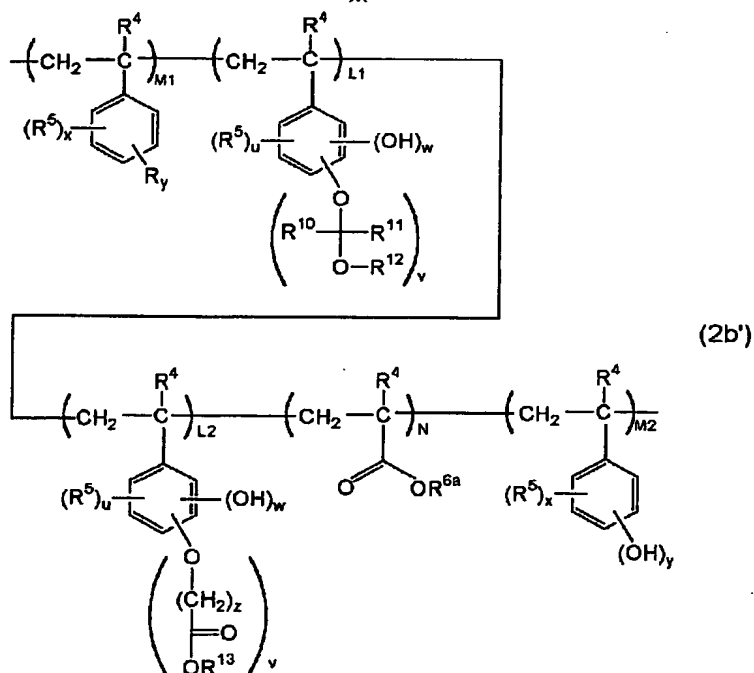
より好ましくは、 $S1$ 、 $S2$ 、 $T1$ 、 $T2$ の値は下記の通りである。

【0094】

【数1】

※【0096】

【化26】



(式中、 R は酸素原子に結合した上記一般式(3a)又は(3b)で示される $C-O-C$ 基を有する架橋基である。 R^4 は水素原子又はメチル基を示し、 R^5 は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、 R^{6a} は水素原子又は上記で示した酸不安定基であるが、少なくとも一部、好ましくは全部が酸不安定基である。 R

10 、 R^{11} は水素原子又は炭素数1～18の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、 R^{12} は炭素数1～18のヘテロ原子を有していてもよい1価の炭化水素基を示し、 R^{10} と R^{11} 、 R^{10} と R^{12} 、 R^{11} と R^{12} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキレ

ン基を示す。R¹³は炭素数4～20の三級アルキル基、炭素数7～20のアリール基置換アルキル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は-CR¹⁰R¹¹OR¹²で示される基を示す。zは0～6の整数である。また、M2は正数、M1、L1、L2、Nは0又は正数であり、 $0 < M1 / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.8$ 、 $0 \leq L1 / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.8$ 、 $0 \leq L2 / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.8$ 、 $0 \leq N / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.8$ 、M1 + L1 + L2 + N + M2 = 1を満足する数であるが、L1、L2、Nが三つ同時に0となることはない。u、wは0又は正の整数、vは正の整数、u + v + w ≤ 5を満足する数である。x、yはそれぞれ上記と同様の意味を示す。）

【0097】より好ましくは、M1、L1、L2、N、M2の値は下記の通りである。 $0 \leq M1 / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.5$ 、特に $0.002 \leq M1 / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.2$ 、 $0 \leq L1 / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.5$ 、特に $0 \leq L1 / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.4$ 、 $0 \leq L2 / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.5$ 、特に0

10

20

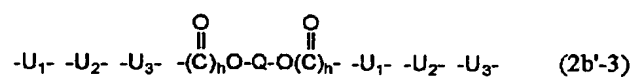
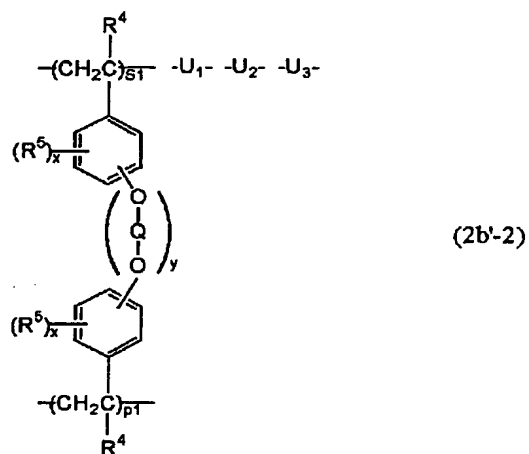
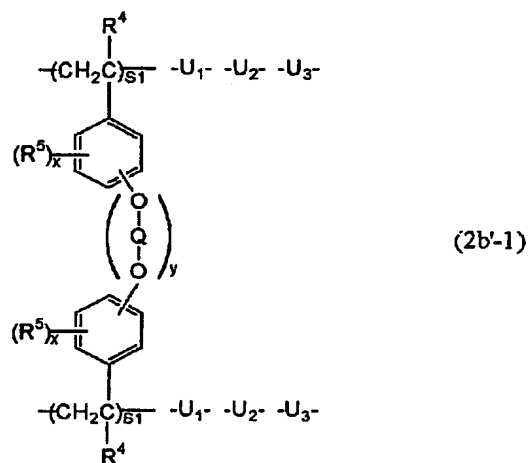
$\leq L2 / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.4$ 、 $0 \leq N / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.5$ 、特に $0 \leq N / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.4$ 、 $0.4 \leq M2 / (M1 + L1 + L2 + N + M2) < 1$ 、特に $0.5 \leq M2 / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.9$ 、 $0 < (L1 + L2 + N) / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.5$ 、特に $0.1 \leq (L1 + L2 + N) / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.4$ である。また、 $N / (L1 + L2 + N)$ は0～1、より好ましくは0.5～1、更に好ましくは0.7～1であることが望ましい。

【0098】この高分子化合物においても、上記酸不安定基と架橋基との合計量は、式(2b)のフェノール性水酸基全体あるいは式(2b')のフェノール性水酸基及びカルボキシル基全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である。

【0099】この高分子化合物の例としては、下記式(2b'-1)～(2b'-7)で示される繰り返し単位を有するものを挙げることができる。

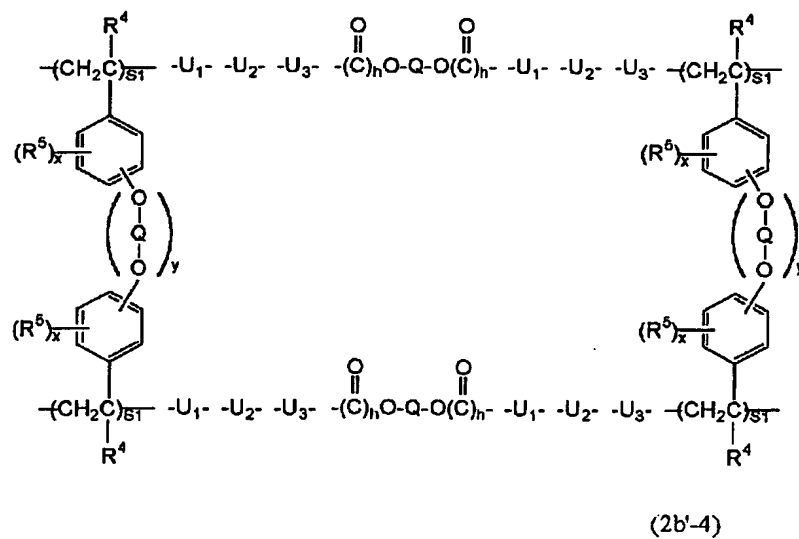
【0100】

【化27】



【0101】

【化28】

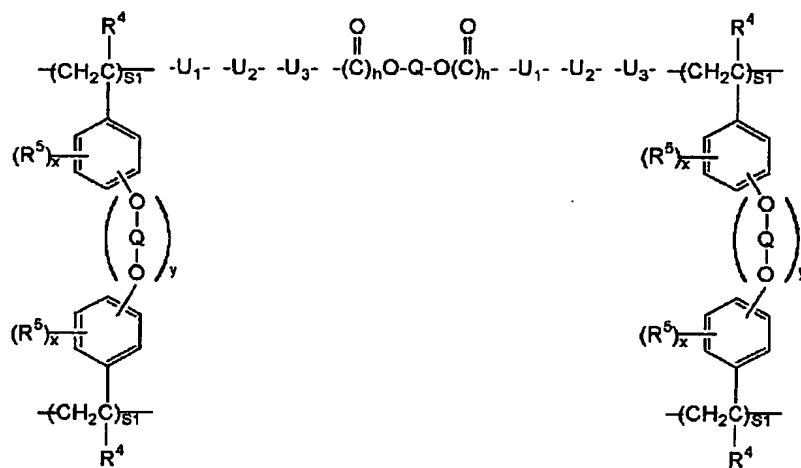


37

38

【0102】

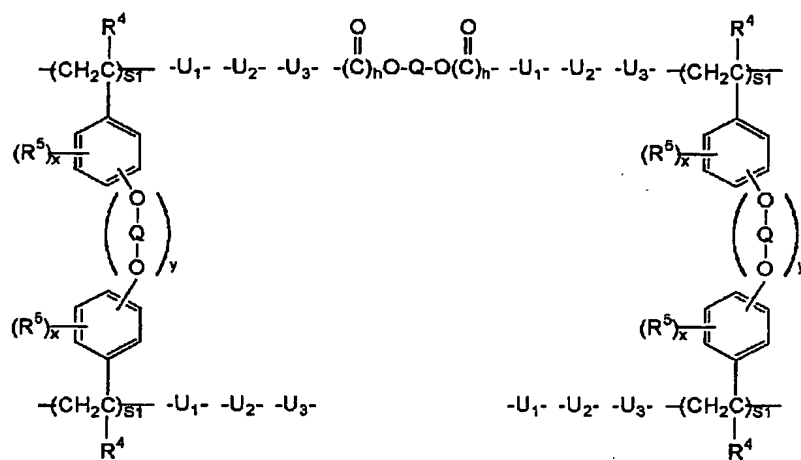
* * 【化29】



(2b'-5)

【0103】

※ ※ 【化30】

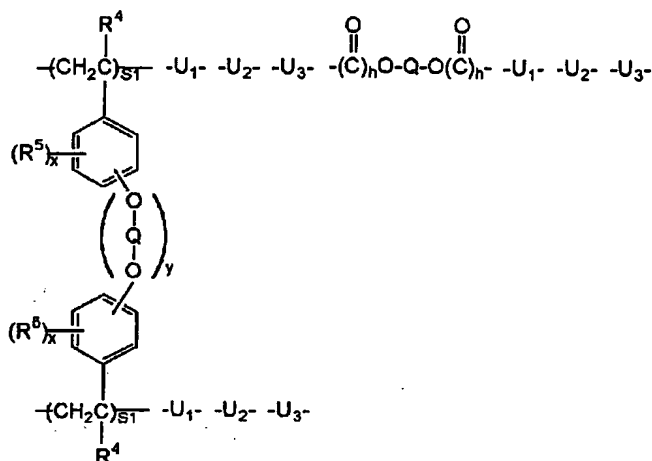


(2b'-6)

【0104】

【化31】

39

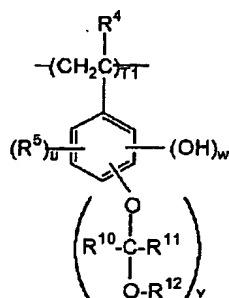
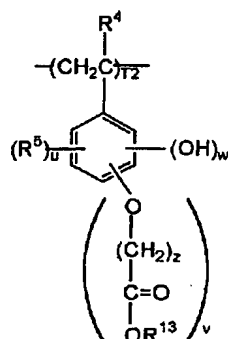
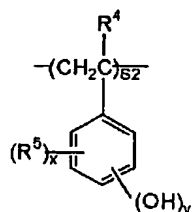


(2b'-7)

【0105】但し、上記式において、hは0又は1、yは1～3の整数であり、U₁、U₂、U₃はそれぞれ下記単位を表す。

【0106】

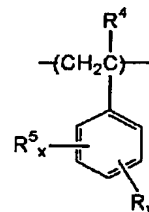
【化32】

U₁:U₂:U₃:

【0107】QはC—O—C基を有する架橋基、典型的には上記式(3a)又は(3b)で示される架橋基、特に式(3a'')、(3b'')や(3a''')、(3b''')、好ましくは(3a')又は(3b')で示される架橋基である。なお、架橋基が3個以上の場合、上記式(2b)又は(2b')において、下記の単位の3個以上にQが結合したものとなる。

【0108】

【化33】



【0109】なお、上記式(2b'-2)、(2b'-5)は分子内結合している状態、他は分子間結合している状態を示し、これらはそれぞれ単独で又は混在しているもよい。

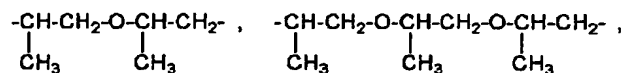
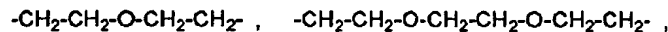
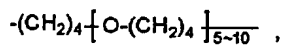
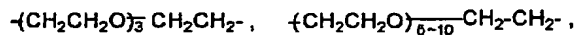
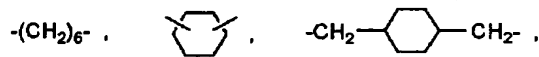
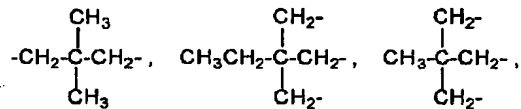
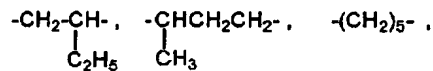
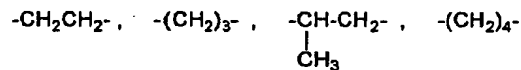
【0110】本発明の上記一般式(1)で示されるスルホニルジアゾメタンを光酸発生剤として用いるレジスト材料中の樹脂が酸に不安定な置換基で架橋されている場合、その高分子化合物はフェノール性水酸基とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテルとの反応により得られる分子内及び/又は分子間でC—O—C基を有する架橋基により架橋されているものであるが、この場合上述したように、酸不安定基と架橋基との合計量が式(2)のフェノール性水酸基全体あるいは式(2')のフェノール性水酸基及びカルボキシル基全体の平均0モル%を超え80モル%以下、特に2～50モル%であることが好ましい。

【0111】またこの場合、C—O—C基を有する架橋基の割合は平均0モル%を超え、50モル%以下、特に

0. 2~20モル%が好ましい。0モル%となると、架橋基の長所を引き出すことができなくなり、アルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、解像度が悪くなる場合がある。一方、50モル%を超えると、架橋しすぎてゲル化し、アルカリに対して溶解性がなくなったり、アルカリ現像の際に膜厚変化や膜内応力又は気泡の発生を引き起こしたり、親水基が少なくなるために基板との密着性に劣る場合がある。

【0112】また、酸不安定基の割合は、平均0モル%を超え、80モル%以下、特に10~50モル%が好ましい。0モル%になるとアルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、解像度が悪くなる。一方、80モル%を超えるとアルカリに対する溶解性がなくなったり、アルカリ現像の際に現像液との親和性が低くなり、解像性が劣る場合がある。

【0113】なお、C-O-C基を有する架橋基及び酸不安定基はその値を上記範囲内で適宜選定することによりパターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができる。本発明のスルホニルジアゾメタンを用いたレジスト材料中の高分子化合物において、*20



【0116】

*C-O-C基を有する架橋基及び酸不安定基の含有量は、レジスト膜の溶解速度のコントラストに影響し、パターン寸法制御、パターン形状等のレジスト材料の特性にかかわるものである。

【0114】ここで、上記架橋基中のAについて説明すると、Aのa+1価の有機基は、具体的には、炭化水素基として好ましくは炭素数1~50、特に1~40のO、NH、N(CH₃)、S、SO₂等のヘテロ原子が介在してもよい非置換又は水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子置換のアルキレン基、好ましくは炭素数6~50、特に6~40のアリーレン基、これらアルキレン基とアリーレン基とが結合した基、上記各基の炭素原子に結合した水素原子が脱離したa'価(a'は3~8の整数)の基が挙げられ、更にa+1価のヘテロ環基、このヘテロ環基と上記炭化水素基とが結合した基などが挙げられる。具体的に例示すると、Aとして下記

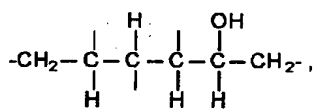
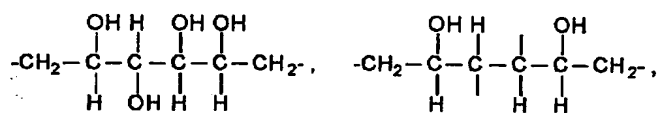
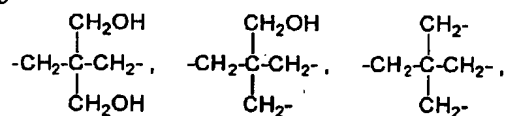
【0115】

【化34】

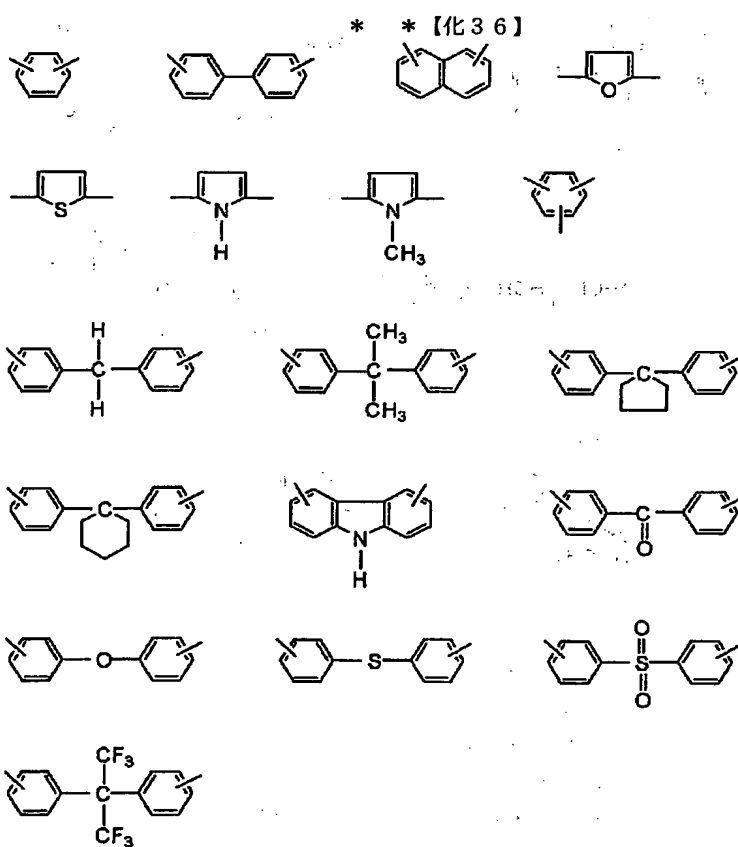
【化35】

43

44

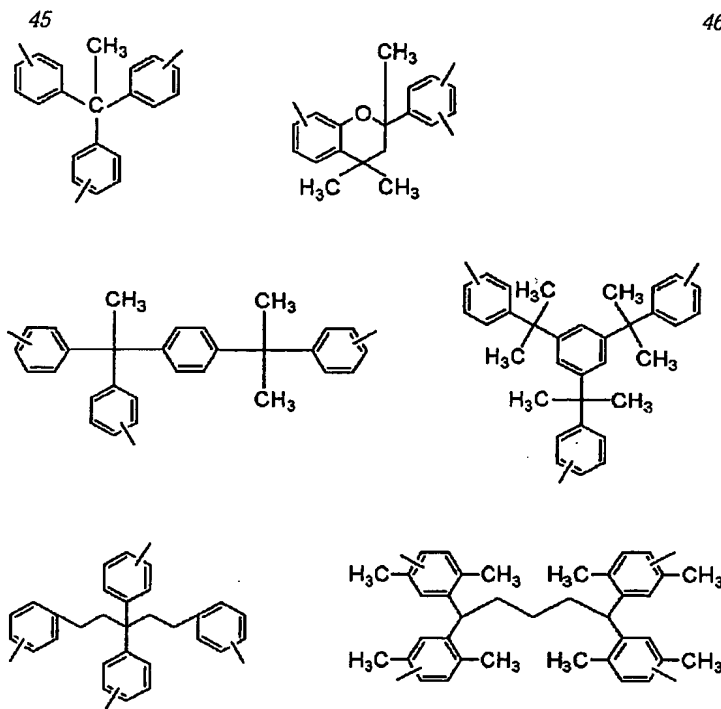


【0117】



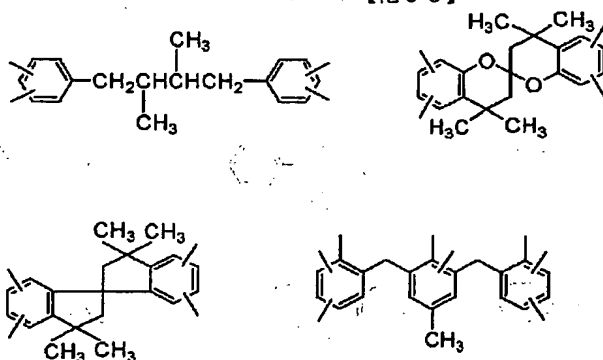
【0118】

【化 3 7】



【0119】

* * 【化38】



【0120】好ましくは、式(3a)において R^1 がメチル基、 R^2 が水素原子、 b が0、 A がエチレン、1,4-ブチレン又は1,4-シクロヘキシレンである。

【0121】なお、これらC-O-C基を有する架橋基により分子間及び／又は分子内で架橋されている高分子化合物を得る際は、対応する非架橋の高分子化合物とアルケニルエーテルを酸触媒条件下常法により反応させることで合成できる。

【0122】また、酸触媒条件下で他の酸不安定基の分解が進行する場合には上記のアルケニルエーテルを塩酸等と反応させハロゲン化アルキルエーテルとした後、常法により塩基性条件下高分子化合物と反応させ、目的物を得ることができる。

【0123】ここで、アルケニルエーテルの具体例としては、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,2-プロパンジオールジビニルエーテル、1,3-プロパンジオールジビニルエーテル、1,3-ブタンジオールジビニルエー

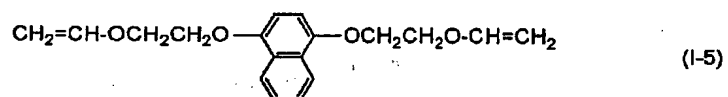
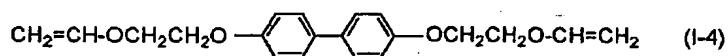
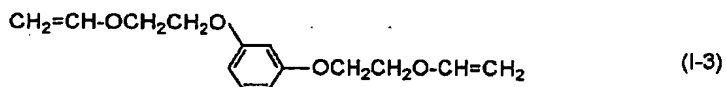
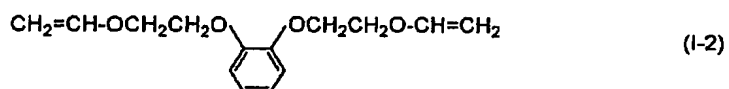
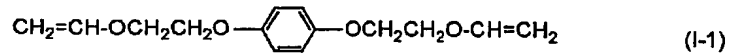
テル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジオールジビニルエーテル、1,4-ジビニロキシメチルシクロヘキサン、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、エチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、エチレングリコールジプロピレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリメチロールプロパントリエチレンビニルエーテル、トリメチロールプロパンジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールジエチレンビニルエーテル、

ペンタエリスリトールトリエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラエチレンビニルエーテル並びに以下の式 (I-1) ~ (I-31) で示される化合物*

*を挙げることができる。

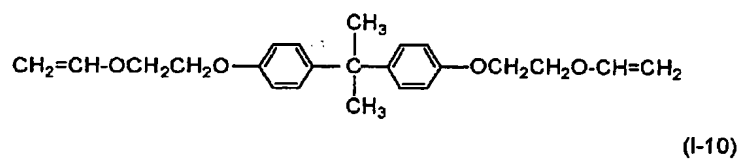
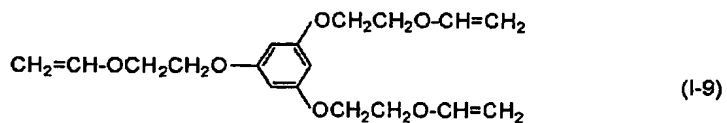
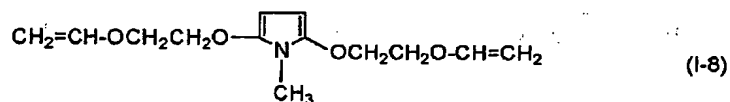
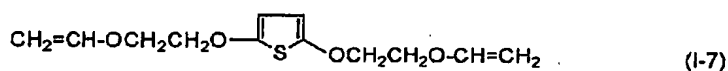
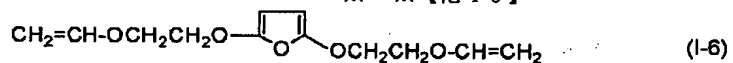
【0124】

【化39】



【0125】

※ ※ 【化40】

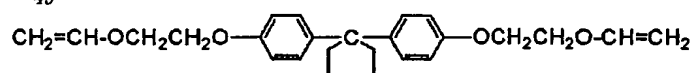


【0126】

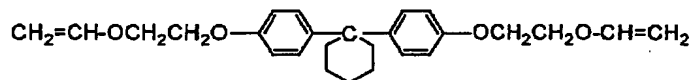
【化41】

49

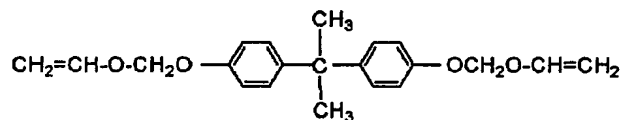
50



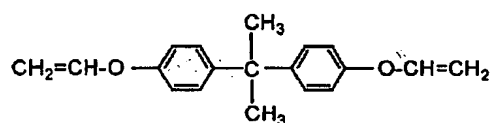
(I-11)



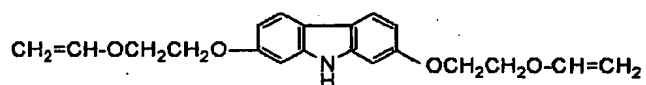
(I-12)



(I-13)

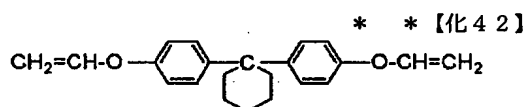


(I-14)

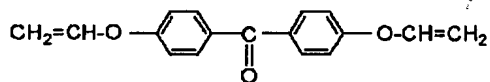


(I-15)

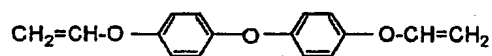
【0127】



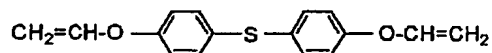
(I-16)



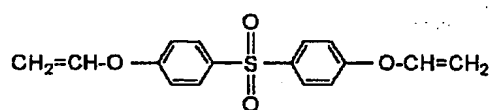
(I-17)



(I-18)



(I-19)



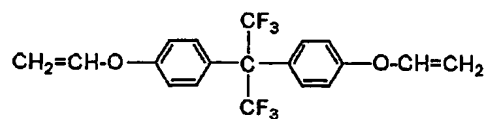
(I-20)

【0128】

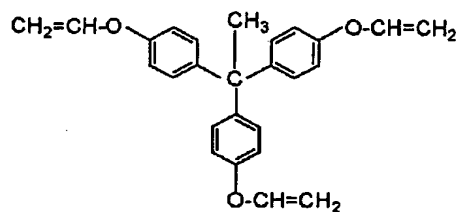
【化43】

51

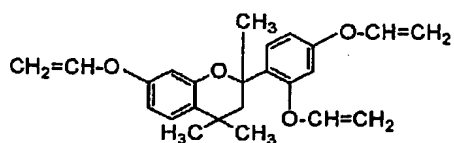
52



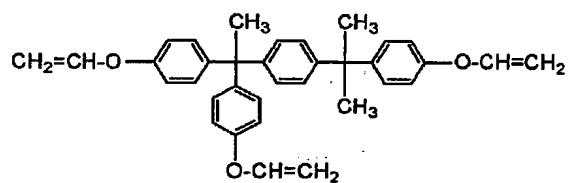
(I-21)



(I-22)

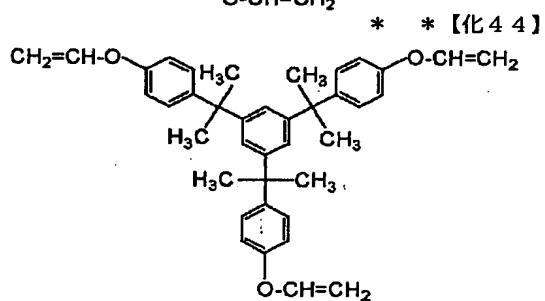


(I-23)



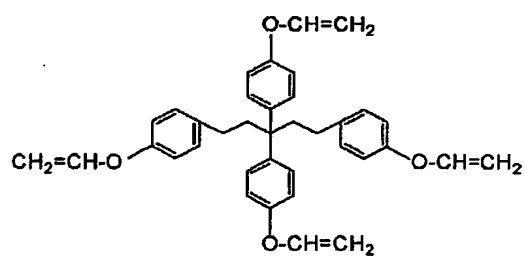
(I-24)

【0129】

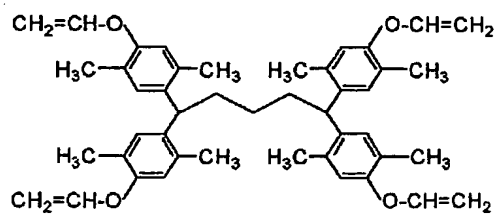


(I-25)

* * 【化 4 4】



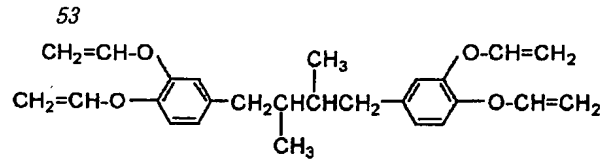
(I-26)



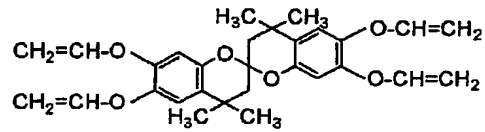
(I-27)

【0130】

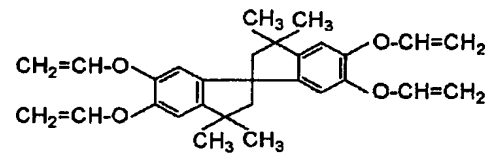
【化 4 5】



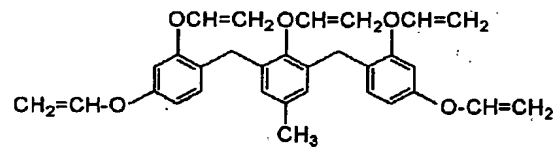
(I-28)



(I-29)



(I-30)



(I-31)

【0131】また、テレフタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジエチレンビニルエーテル、イソフタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジプロピレンビニルエーテル、テレフタル酸ジプロピレンビニルエーテル、イソフタル酸ジプロピレンビニルエーテル、マレイン酸ジエチレンビニルエーテル、フマル酸ジエチレンビ

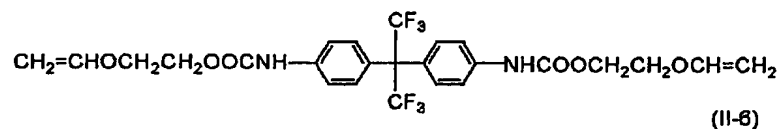
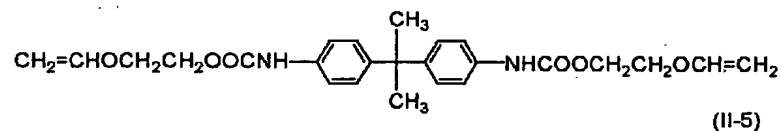
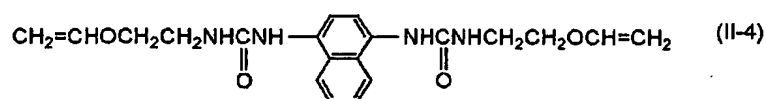
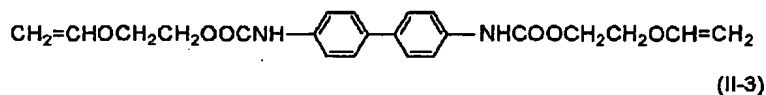
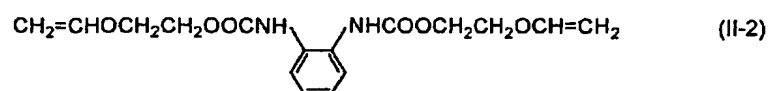
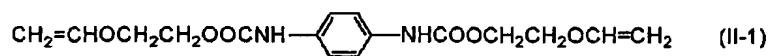
ニルエーテル、イタコン酸ジエチレンビニルエーテル等を挙げることができ、更に以下の式 (I I - 1) ~ (I I - 11) で示されるものを挙げることができるが、上に例示した化合物に限定されるものではない。

【0132】

【化4.6】

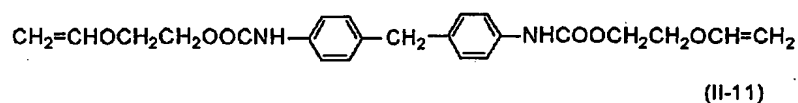
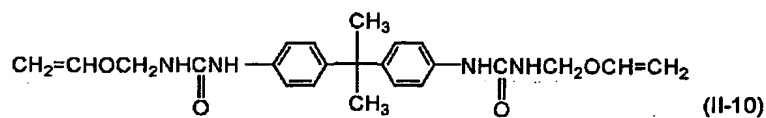
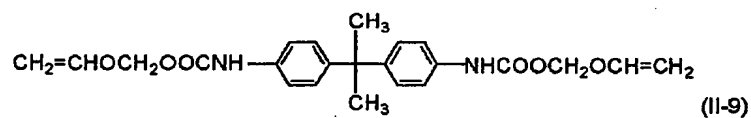
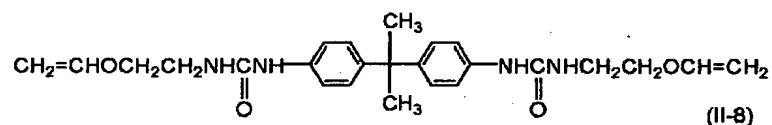
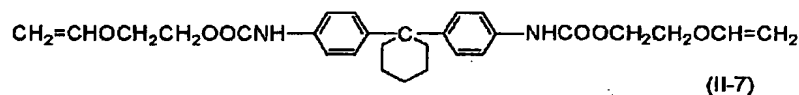
55

56



【0133】

* * 【化47】



【0134】本発明のスルホニルジアゾメタンを用いたレジスト材料において、(B)成分の樹脂としては、上記した通りであるが、これらの中で特に好ましい酸不安定基としては、1-エチルシクロヘキシル基、1-エチ

ルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシルオキシカルボニルメチル基、tert-アミル基、1-エトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、tert-ブチル基、1-エチルシクロヘキシル基、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、更に式(3a)のR⁷がメチル基、R⁸が水素原子、bが0、Aがエチレン、1,4-ブチレン、1,4-シクロヘキシレンで示される置換基が挙げられる。これら置換基は同一ポリマー内に単独でも、2種以上存在していてもよい。なお、違う種類の置換基を有するポリマーのブレンドでもよい。

【0135】2種以上の置換基の好ましい組合わせは、アセタールとアセタールの同種の組合わせ、アセタールとtert-ブトキシ基等の酸に対する切れ易さの異なる置換基の組合わせ、架橋系の酸不安定基とアセタールの組合わせ、架橋系の酸不安定基とtert-ブトキシ基等の酸に対する切れ易さの異なる置換基の組合わせ等が挙げられる。

【0136】これら置換基のポリマー中のフェノール及びカルボキシル基に対する置換基率は任意であるが、レジスト組成物として基板上に塗布したときの未露光部の溶解速度が0.01~10Å/秒(オングストローム/秒)とすることが望ましい(2.38%のTMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)現像液を用いる場合)。

【0137】カルボキシル基の割合が多いポリマーを用いた場合にはアルカリ溶解速度を下げるため置換率を高くする、あるいは後述する非酸分解性の置換基を導入することが必要である。

【0138】分子内及び/又は分子間架橋の酸不安定基を導入する際には架橋による置換基率を20%以下、好ましくは10%以下にすることが好ましい。置換基率が高すぎる場合には架橋による高分子量化で溶解性、安定性、解像性に劣る場合がある。更に好ましくは10%以下の置換率で、他の非架橋性の酸不安定基を架橋ポリマーに導入して溶解速度を上記範囲に調整することが好ましい。

【0139】ポリp-ヒドロキシステレンを用いる場合には、tert-ブトキシカルボニル基のような溶解阻止性の強い置換基とアセタール系のような溶解阻止性の弱い置換基では最適な置換基率は異なるが、総置換率を10~40%、好ましくは20~30%とすることが好ましい。

【0140】これらの酸不安定基を導入したポリマーの好ましい分子量は重量平均分子量で3,000~100,000が好ましく、3,000未満ではポリマーとしての能力として劣り耐熱性が低く、成膜性が十分でない場合が多く、100,000より大きいと分子量が大きすぎるため、現像液への溶解性、レジスト溶剤への溶

解性等に問題を生じる。

【0141】非架橋系の酸不安定基を用いた場合には分散度は3.5以下、好ましくは1.5以下が好ましい。分散度が3.5より大きいと解像性が劣化する場合が多い。架橋系の酸不安定基を用いる場合には原料のアルカリ可溶性樹脂の分散度が1.5以下であることが好ましく、架橋系の酸不安定基による保護化の後でも分散度が3以下であることが好ましい。分散度が3より高い場合には溶解性、塗布性、保存安定性、解像性に劣る場合が多い。

【0142】また、種々の機能をもたせるため、上記酸不安定基保護化ポリマーのフェノール性水酸基、カルボキシル基の一部に置換基を導入してもよい。例えば、基板との密着性を向上するための置換基や、アルカリ現像液への溶解性を調整する非酸分解性基、エッチング耐性向上のための置換基が挙げられ、例えば2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、メトキシメチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、4-メチル-2-オキソ-4-オキソラニル基、4-メチル-2-オキソ-4-オキサニル基、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、アセチル基、ピバロイル基、アダマンチル基、イソボロニル基、シクロヘキシル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0143】本発明の一般式(1)あるいは(1a)で示されるスルホニルジアゾメタンの酸発生剤の具体例は上述の通りであるが、再び列記するとビス(4-アセチルオキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-プロピオニルオキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-(n-ブチルオキシ)フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-(iso-ブチルオキシ)フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-(ピバロイルオキシ)フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-(シクロヘキシルカルボニルオキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-ベンゾイルオキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-(4'-ートルエンカルボニルオキシ)フェニルスルホニル)ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル)(メチルスルホニル)ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル)(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル)(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル)(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル)(p-ートルエンスルホニル)ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル)(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル)(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメ

50

ン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル) (シクロヘキシルカルボニル) ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル) (ベンゾイル) ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル) (p-トルエンカルボニル) ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル) (2, 4-ジメチルフェニルカルボニル) ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル) (4-tert-ブチルフェニルカルボニル) ジアゾメタン、(4-アセチルオキシフェニルスルホニル) (4-tert-ブトキシフェニルカルボニル) ジアゾメタン、(4-プロピオンilオキシフェニルスルホニル) (メチルカルボニル) ジアゾメタン、(4-プロピオンilオキシフェニルスルホニル) (tert-ブチルカルボニル) ジアゾメタン、(4-プロピオンilオキシフェニルスルホニル) (シクロヘキシルカルボニル) ジアゾメタン、(4-プロピオンilオキシフェニルスルホニル) (ベンゾイル) ジアゾメタン、(4-プロピオンilオキシフェニルスルホニル) (p-トルエンカルボニル) ジアゾメタン、(4-プロピオンilオキシフェニルスルホニル) (2, 4-ジメチルフェニルカルボニル) ジアゾメタン、(4-プロピオンilオキシフェニルスルホニル) (4-tert-ブチルフェニルカルボニル) ジアゾメタン、(4-プロピオンilオキシフェニルスルホニル) (4-tert-ブトキシフェニルカルボニル) ジアゾメタン、(4-(iso-ブチリルオキシ) フェニルスルホニル) (メチルカルボニル) ジアゾメタン、(4-(iso-ブチリルオキシ) フェニルスルホニル) (tert-ブチルカルボニル) ジアゾメタン、(4-(iso-ブチリルオキシ) フェニルスルホニル) (シクロヘキシルカルボニル) ジアゾメタン、(4-(iso-ブチリルオキシ) フェニルスルホニル) (ベンゾイル) ジアゾメタン、(4-(iso-ブチリルオキシ) フェニルスルホニル) (p-トルエンカルボニル) ジアゾメタン、(4-(iso-ブチリルオキシ) フェニルスルホニル) (2, 4-ジメチルフェニルカルボニル) ジアゾメタン、(4-(iso-ブチリルオキシ) フェニルスルホニル) (4-tert-ブチルフェニルカルボニル) ジアゾメタン、(4-(iso-ブチリルオキシ) フェニルスルホニル) (4-tert-ブトキシフェニルカルボニル) ジアゾメタン、(4-(ビパロイルオキシ) フェニルスルホニル) (メチルカルボニル) ジアゾメタン、(4-(ビパロイルオキシ) フェニルスルホニル) (tert-ブチルカルボニル) ジアゾメタン、(4-(ビパロイルオキシ) フェニルスルホニル) (シクロヘキシルカルボニル) ジアゾメタン、(4-(ビパロイルオキシ) フェニルスルホニル) (ベンゾイル) ジアゾメタン、(4-(ビパロイルオキシ) フェニルスルホニル) (p-トルエンカルボニル) ジアゾメタン、(4-(ビパロイルオキシ) フェニルスルホニル) (2, 4-ジメチルフェニルカルボニル)

ル) ジアゾメタン、(4-(ピバロイルオキシ)フェニルスルホニル) (4-tert-ブチルフェニルカルボニル) ジアゾメタン、(4-(ピバロイルオキシ)フェニルスルホニル) (4-tert-ブトキシフェニルカルボニル) ジアゾメタン等であり、より好ましくは上記一般式(1a)で示されるものであり、具体的にはビス(4-アセチルオキシフェニル) ジアゾメタン、ビス(4-プロピオニルオキシフェニル) ジアゾメタン、ビス(4-(iso-ブチル)オキシ)フェニル) ジアゾメタン、ビス(4-(ピバロイルオキシ)フェニル) ジアゾメタン、ビス(4-ベンゾイルオキシフェニル) ジアゾメタン等を用いることがより好ましい。

【0144】化学増幅型レジスト材料における上記一般式(1)で示されるスルホニルジアゾメタンの添加量としては、レジスト材料中の固形分100重量部に対して0重量部を超え20重量部以下、好ましくは1~10重量部である。上記一般式(1)で示されるスルホニルジアゾメタンは単独でも2種以上混合して用いることもできる。更に露光波長における透過率が低い光酸発生剤を用い、その添加量でレジスト膜中の透過率を制御することもできる。

【0145】次に、(D)成分の本発明のスルホニルジアゾメタン以外の高エネルギー線照射により酸を発生する光酸発生剤としては以下のものが挙げられる。これらは単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0146】スルホニウム塩はスルホニウムカチオンとスルホネートの塩であり、スルホニウムカチオンとしてトリフェニルスルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ジフェニル(4-チオフェノキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、トリス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、2-ナフチルジフェニルスルホニウム、ジメチル2-ナフチルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム、4-メトキシフェニルジメチルスルホニウム、トリメチルスルホニウム、ジメチルフェニル

ルスルホニウム、ジフェニルメチルスルホニウム、メチル-2-オキソプロピルフェニルスルホニウム、2-オキソシクロヘキシルシクロヘキシルメチルスルホニウム、トリナフチルスルホニウム、トリベンジルスルホニウム等が挙げられ、スルホネートとしては、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2,2,2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等が挙げられ、これらの組合せのスルホニウム塩が挙げられる。

【0147】ヨードニウム塩はヨードニウムカチオンとスルホネートの塩であり、ジフェニルヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、4-tert-ブトキシフェニルフェニルヨードニウム、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム等のアリールヨードニウムカチオンとスルホネートとしてトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2,2,2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等が挙げられ、これらの組合せのヨードニウム塩が挙げられる。

【0148】スルホニルジアゾメタンとしては、ビス(エチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1-メチルプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2-メチルプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(パーフルオロイソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-メチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2-ナフチルスルホニル)ジアゾメタン、4-メチルフェニルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、tert-ブチルカルボニル-4-メチルフェニルスルホニルジアゾメタン、2-ナフチルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、4-メチルフェニルスルホニル2-ナフトイルジアゾメタン、メチルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、tert-ブトキシカルボニル-4-メチルフェニルスルホニルジアゾメタン等のビススルホニルジアゾメタンとスルホニル-カルボニルジアゾメタンが挙げられる。

【0149】N-スルホニルオキシイミド型光酸発生剤としては、コハク酸イミド、ナフタレンジカルボン酸イミド、フタル酸イミド、シクロヘキシルジカルボン酸イミド、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸イミド、7-オキサビシクロ[2. 2. 1]-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸イミド等のイミド骨格とトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等の組合せの化合物が挙げられる。

【0150】ベンゾインスルホネート型光酸発生剤としては、ベンゾイントシレート、ベンゾインメシレートベンゾインブタンスルホネート等が挙げられる。

【0151】ピロガロールトリスルホネート型光酸発生剤としては、ピロガロール、フロログリシン、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノンのヒドロキシル基のすべてをトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等で置換した化合物が挙げられる。

【0152】ニトロベンジルスルホネート型光酸発生剤としては、2, 4-ジニトロベンジルスルホネート、2-ニトロベンジルスルホネート、2, 6-ジニトロベンジルスルホネートが挙げられ、スルホネートとしては、具体的にトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等が挙げられる。またベンジル側のニトロ基をトリフルオロメチル基で置き換えた化合物も同様に用いることができる。

【0153】スルホン型光酸発生剤の例としては、ビス(フェニルスルホニル)メタン、ビス(4-メチルフェ

ニルスルホニル)メタン、ビス(2-ナフチルスルホニル)メタン、2, 2-ビス(フェニルスルホニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メチルフェニルスルホニル)プロパン、2, 2-ビス(2-ナフチルスルホニル)プロパン、2-メチル-2-(p-トルエンスルホニル)プロピオフェノン、2-シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2, 4-ジメチル-2-(p-トルエンスルホニル)ペンタン-3-オン等が挙げられる。

【0154】グリオキシム誘導体型の光酸発生剤の例としては、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(メタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(トリフルオロメタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(tert-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(パーフルオロオクタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(シクロヘキシルスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(ベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-フルオロベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(キシレンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(カンファースルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等が挙げられる。

【0155】なかでも好ましく用いられる光酸発生剤としては、スルホニウム塩、ビススルホニルジアゾメタン、N-スルホニルオキシイミドである。ポリマーに用いられる酸不安定基の切れ易さ等により最適な発生酸のアニオンは異なるが、一般的には揮発性がないもの、極端に拡散性の高くないものを選びられる。この場合好適であるアニオンは、ベンゼンスルホン酸アニオン、トルエンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ノナフルオロブタンスルホン酸アニオン

ン、ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンである。

【0156】本発明のスルホニルジアゾメタンを光酸発生剤として用いるレジスト材料におけるスルホニルジアゾメタン以外の光酸発生剤の添加量としては、レジスト材料中の固形分100重量部に対して0~20重量部、好ましくは1~10重量部である。上記光酸発生剤は単独でも2種以上混合して用いることもできる。更に露光波長における透過率が低い光酸発生剤を用い、その添加量でレジスト膜中の透過率を制御することもできる。

【0157】また、本発明のスルホニルジアゾメタンを光酸発生剤として用いるレジスト材料に、酸により分解し酸を発生する化合物(酸増殖化合物)を添加してもよい。これらの化合物についてはJ. Photopolym. Sci. and Tech., 8, 43-44, 45-46 (1995)、J. Photopolym. Sci. and Tech., 9, 29-30 (1996)において記載されている。

【0158】酸増殖化合物の例としては、tert-ブチル2-メチル2-トシロキシメチルアセトアセート、2-フェニル2-(2-トシロキシエチル)1,3-ジオキソラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。公知の光酸発生剤の中で安定性、特に熱安定性に劣る化合物は酸増殖化合物的な性質を示す場合が多い。

【0159】本発明のスルホニルジアゾメタンを光酸発生剤として用いるレジスト材料における酸増殖化合物の添加量としては、レジスト材料中の固形分100重量部に対して2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。添加量が多すぎる場合は拡散の制御が難しく解像性の劣化、パターン形状の劣化が起こる。

【0160】(E)成分の酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する分子量3,000以下の化合物(溶解阻止剤)としては、2,500以下の低分子量のフェノールあるいはカルボン酸誘導体の一部あるいは全部を酸に不安定な置換基で置換した化合物を添加することもできる。

【0161】分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、ビスフェノールA、ビスフェノールH、ビスフェノールS、4,4-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン等が挙げられ、酸に不安定な置換基としては上記ポリマーの酸不安定基として例示したものを再び挙げるができる。

【0162】好適に用いられる溶解阻止剤の例としては、ビス(4-(2'テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(2'テトラヒドロフラニ

ルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、2,2-ビス(4'-(2'テトラヒドロピラニルオキシ))プロパン、2,2-ビス(4'-(2'テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)プロパン、4,4-ビス(4'-(2'テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)吉草酸tertブチル、4,4-ビス(4'-(2'テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)吉草酸tertブチル、4,4-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)吉草酸tertブチル、4,4-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)吉草酸tertブチル、4,4-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)吉草酸tertブチル、4,4-ビス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)吉草酸tertブチル、4,4-ビス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)吉草酸tertブチル、トリス(4-(2'テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(2'テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、1,1,2-トリス(4'-(2'テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(2'テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)エタン等が挙げられる。

【0163】本発明の一般式(1)で示されるスルホニ

ルジアゾメタンを光酸発生剤として用いるレジスト材料中の溶解阻止剤の添加量としては、レジスト材料中の固形分 100 重量部に対して 20 重量部以下、好ましくは 15 重量部以下である。20 重量部より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性が低下する。

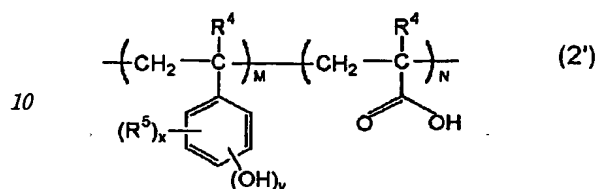
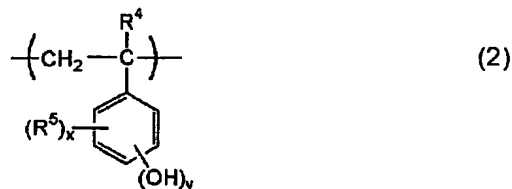
【0164】本発明の一般式(1)で示されるスルホニルジアゾメタンは化学増幅ネガ型レジスト材料の光酸発生剤として用いることができ、(H)成分のアルカリ可溶性樹脂の例として限定されるものではないが、上記

(B)成分の中間体を挙げることができる。例えば、ポリp-ヒドロキシスチレン、ポリm-ヒドロキシスチレン、ポリ4-ヒドロキシ2-メチルスチレン、ポリ4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン、ポリα-メチルp-ヒドロキシスチレン、部分水素添加ポリp-ヒドロキシスチレンコポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-α-メチルp-ヒドロキシスチレン)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-α-メチルスチレン)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-スチレン)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-m-ヒドロキシスチレン)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-スチレン)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-アクリル酸)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-メチルアクリレート)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-アクリル酸-メチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-メチルアクリレート)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸-メチルメタクリレート)コポリマー、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリ(アクリル酸-メチルアクリレート)コポリマー、ポリ(メタクリル酸-メチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(アクリル酸-マレイミド)コポリマー、ポリ(メタクリル酸-マレイミド)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-アクリル酸-マレイミド)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸-マレイミド)コポリマー等が挙げられるがこれらの組合わせに限定されるものではない。

【0165】好ましくは、ポリp-ヒドロキシスチレン、部分水素添加ポリp-ヒドロキシスチレンコポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-スチレン)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-アクリル酸)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸)コポリマーが挙げられる。特に、下記の単位(2)又は(2')を有するアルカリ可溶性樹脂が好ましい。

【0166】

【化48】



(式中、R⁴は水素原子又はメチル基を示し、R⁵は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。xは0又は正の整数、yは正の整数であり、x+y ≤ 5を満足する数である。M、Nは正の整数で、0 < N / (M+N) ≤ 0.5を満足する数である。)

【0167】分子量は重量平均分子量で3,000~100,000、000が好ましく、3,000未満ではポリマーとしての能力として劣り、耐熱性が低く、成膜性が十分でない場合が多く、100,000を超えると分子量が大きすぎるため、現像液への溶解性、レジスト溶剤への溶解性等に問題を生じる。また、分散度は3.5以下、好ましくは1.5以下が好ましい。分散度が3.5より大きいと解像性が劣化する場合が多い。製造方法には特に限定されないが、ポリ-p-ヒドロキシスチレン等にはリビングアニオン重合を用いることで分散度の低い(狭分散性の)ポリマーを合成することができる。

【0168】また、種々の機能をもたせるため、上記酸不安定基保護化ポリマーのフェノール性水酸基、カルボキシル基の一部に置換基を導入してもよい。例えば、基板との密着性を向上するための置換基やエッチング耐性向上のための置換基、特に未露光部、低露光部のアルカリ現像液への溶解速度が高すぎないように制御するため、酸やアルカリに比較的安定な置換基を導入することが好ましい。置換基の例として、例えば2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、メトキシメチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、4-メチル-2-オキソ-4-オキサニル基、4-メチル-2-オキソ-4-オキサニル基、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、アセチル基、ピバロイル基、アダマンチル基、イソボロニル基、シクロヘキシル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、酸分解性の置換基、例えばt-ブトキシカルボニル基や、t-ブチル基、t-ブトキシカルボニルメチル基等の比較的酸分解しにくい置換基を導入することもできる。

【0169】また、(I)成分の酸の作用により架橋構造を形成する酸架橋剤として、分子内に2個以上のヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、エポキシ基又はビニルエーテル基を有する化合物が挙げられ、置換グリコウリル誘導体、尿素誘導体、ヘキサ(メトキシメチル)メラミン等が本発明のスルホニルジアゾメタンを用いた化学増幅ネガ型レジスト材料の酸架橋剤として好適に用いられる。例えば、N, N, N', N'-テトラメトキシメチル尿素とヘキサメトキシメチルメラミン、テトラヒドロキシメチル置換グリコールウリル類及びテトラメトキシメチルグリコールウリルのようなテトラアルコキシメチル置換グリコールウリル類、置換及び未置換ビス〜ヒドロキシメチルフェノール類、ビスフェノールA等のフェノール性化合物とエピクロロヒドリン等の縮合物が挙げられる。特に好適な架橋剤は、1, 3, 5, 7-テトラメトキシメチルグリコールウリルなどの1, 3, 5, 7-テトラアルコキシメチルグリコールウリル又は1, 3, 5, 7-テトラヒドロキシメチルグリコールウリル、2, 6-ジヒドロキシメチルp-クレゾール、2, 6-ジヒドロキシメチルフェノール、2, 2', 6, 6'-テトラヒドロキシメチル-ビスフェノールA及び1, 4-ビス-[2-(2-ヒドロキシプロピル)]-ベンゼン、N, N, N', N'-テトラメトキシメチル尿素とヘキサメトキシメチルメラミン等が挙げられる。添加量は任意であるが、レジスト材料中の固形分100重量部に対して1〜20重量部、好ましくは5〜15重量部である。これら架橋剤は単独でも2種以上を併用してもよい。

【0170】また、(J)成分の分子量2,500以下のアルカリ可溶性化合物としては、特に限定されるものではないが、フェノール基及び/又はカルボキシル基を2つ以上持つものが好ましい。具体的には、クレゾール、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール、フロログリシン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1, 1, 1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシフェニル酢酸、3-ヒドロキシフェニル酢酸、2-ヒドロキシフェニル酢酸、3-(4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、3-(2-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、2, 5-ジヒドロキシフェニル酢酸、3, 4-ジヒドロキシフェニル酢酸、1, 2-フェニレン二酢酸、1, 3-フェニレン二酢酸、1, 4-フェニレン二酢酸、1, 2-フェニレンジオキシ二酢酸、1, 4-フェニレンジプロパン酸、安息香酸、サリチル酸、4, 4-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸、4-tert-ブトキシフェニル酢酸、4-(4-ヒドロキシフェニル)酪酸、3, 4-ジヒドロキシマンデル酸、4-ヒド

ロキシマンデル酸等が挙げられ、中でもサリチル酸、4, 4-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸が好適である。これらは単独あるいは2種以上の組合せで用いることができる。添加量は任意であるが、レジスト材料中の固形分100重量部に対して0〜20重量部、好ましくは2〜10重量部である。

【0171】本発明のスルホニルジアゾメタンを光酸発生剤として用いるレジスト材料中には、更に(F):PED安定性のための塩基性化合物、(G):有機酸誘導体、塗布性を向上させるための界面活性剤、基板からの乱反射を少なくするための吸光性材料などの添加剤を加えることができる。

【0172】(F)成分の塩基性化合物は、光酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。

【0173】このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0174】具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N, N-ジメチルメチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミ

ン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルメレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0175】また、混成アミン類としては、例えば、ジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えば、アニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えば、ピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えば、オキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えば、チアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えば、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えば、ピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えば、ピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えば、ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン

誘導体（例えば、キノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

10 【0176】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えば、アミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えば、ニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン）等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として、3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

50 【0177】更に、このヒドロキシ基を有する含窒素化合物のヒドロキシル基の一部あるいは全部をメチル基、エチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシメチル

基、アセチル基、エトキシエチル基等で置換した化合物が挙げられ、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンのメチル置換体、アセチル置換体、メトキシメチル置換体、メトキシエトキシメチル置換体が好ましく用いられる。具体的にはトリス（2-メトキシエチル）アミン、トリス（2-エトキシエチル）アミン、トリス（2-アセトキシエチル）アミン、トリス〔2-（メトキシメトキシ）エチル〕アミン、トリス〔2-（メトキシエトキシ）エチル〕アミン、トリス〔2-〔（2-メトキシエトキシ）メトキシ〕エチル〕アミン、トリス〔2-（2-メトキシエトキシ）エチル〕アミン、トリス〔2-（1-メトキシエトキシ）エチル〕アミン、トリス〔2-（1-エトキシエトキシ）エチル〕アミン、トリス〔2-（1-エトキシプロポキシ）エチル〕アミン、トリス〔2-〔（2-ヒドロキシエトキシ）エトキシ〕エチル〕アミンが挙げられる。

【0178】なお、塩基性化合物は、1種を単独で又は2種以上を組合わせて用いることができ、その配合量は、レジスト材料中の固形分100重量部に対して0～2重量部、特に0.01～1重量部を混合したものが好適である。配合量が2重量部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0179】（G）成分である有機酸誘導体の例としては、特に限定されるものではないが、具体的にフェノール、クレゾール、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール、フロログリシン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、2，2-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン、1，1，1-トリス（4'-ヒドロキシフェニル）エタン、1，1，2-トリス（4'-ヒドロキシフェニル）エタン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシフェニル酢酸、3-ヒドロキシフェニル酢酸、2-ヒドロキシフェニル酢酸、3-（4-ヒドロキシフェニル）プロピオン酸、3-（2-ヒドロキシフェニル）プロピオン酸、2，5-ジヒドロキシフェニル酢酸、3，4-ジヒドロキシフェニル酢酸、1，2-フェニレン二酢酸、1，3-フェニレン二酢酸、1，4-フェニレン二酢酸、1，2-フェニレンジオキシ二酢酸、1，4-フェニレンジプロパン酸、安息香酸、サリチル酸、4，4-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）吉草酸、4-tert-ブトキシフェニル酢酸、4-（4-ヒドロキシフェニル）酪酸、3，4-ジヒドロキシマンデル酸、4-ヒドロキシマンデル酸等が挙げられ、中でもサリチル酸、4，4-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）吉草酸が好適である。これらは単独あるいは2種以上の組合せで用いることができる。

【0180】本発明のスルホニルジアゾメタンを光酸発生剤として用いるレジスト材料中の有機酸誘導体の添加量としては、レジスト材料中の固形分100重量部に対して5重量部以下、好ましくは1重量部以下である。添

加量が5重量部より多い場合は解像性を劣化させる可能性がある。なお、レジスト中の組成の組合わせによりこの有機酸誘導体は添加されなくてもよい。

【0181】また、本発明のスルホニルジアゾメタンを光酸発生剤として用いるレジスト材料中には界面活性剤を添加することもできる。

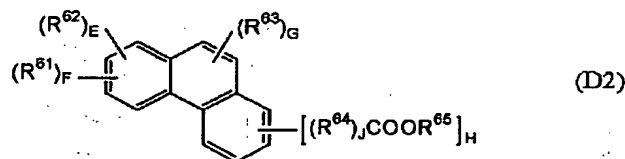
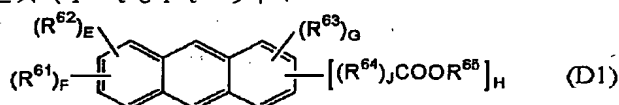
【0182】界面活性剤の例としては、特に限定されるものではないが、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステリアルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレインエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルのノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（トーケムプロダクツ）、メガファックF171、F172、F173（大日本インキ化学工業）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム）、アサヒガードAG710、サーフロンS-381、S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106、KH-10、KH-20、KH-30、KH-40、サーフィノールE1004（旭硝子）等の沸素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341、X-70-092、X-70-093（信越化学工業）、アクリル酸系、又はメタクリル酸系ポリフローNo. 75、No. 95（共栄社油脂化学工業）が挙げられ、中でもFC430、サーフロンS-381、サーフィノールE1004が好適である。これらは単独あるいは2種以上の組合せで用いることができる。

【0183】本発明のスルホニルジアゾメタンを光酸発生剤として用いるレジスト材料中の界面活性剤の添加量としては、レジスト材料組成物中の固形分100重量部に対して2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0184】更に、本発明のスルホニルジアゾメタンを光酸発生剤として用いるレジスト材料には紫外線吸収剤を配合することができる。

【0185】具体的には、ペンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ヘプタレン、ビフェニレン、インダセン、フルオレン、フェナレン、フェナントレン、アン

トラセン、フルオランテン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタレン、ブレイアデン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、ベンゾフェナントレン、アントラキノ、アントロン、ベンズアントロン、2, 7-ジメトキシナフタレン、2-エチル-9, 10-ジメトキシアントセラン、9, 10-ジメチルアントラセン、9-エトキシアントラセン、1, 2-ナフトキノ、9-フルオレン、下記一般式 (D1)、(D2) 等の縮合多環炭化水素誘導体、チオキサンテン-9-オン、チアントレン、ジベンゾチオフェン等の縮合複素環誘導体、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、3, 5-ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、スクエアル酸、ジメチルスクエアレート等のスクエアル酸誘導体、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホキシド、ビス[4-(1-エトキシエトキシ)フェニル]スルホキシド等のジアリールスルホキシド誘導体、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-tert-ブト*



(式中、 $R^{61} \sim R^{63}$ はそれぞれ独立に水素原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルコシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基である。 R^{64} は酸素原子を含んでもよい置換もしくは非置換の2価の脂肪族炭化水素基、酸素原子を含んでもよい置換もしくは非置換の2価の脂環式炭化水素基、酸素原子を含んでもよい置換もしくは非置換の2価の芳香族炭化水素基又は酸素原子であり、 R^{65} は上記と同様の酸不安定基である。 J は0又は1である。 E, F, G はそれぞれ0又は1~9の整数、 H は1~10の正の整数で、かつ $E + F + G + H \leq 10$ を満足する。)

【0187】上記紫外線吸収剤の配合量は、ベース樹脂100重量部に対して0~10重量部、より好ましくは

*キシフェニル)スルホン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホン、ビス[4-(1-エトキシエトキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(1-エトキシプロポキシ)フェニル]スルホン等のジアリールスルホン誘導体、ベンゾキノンジアジド、ナフトキノンジアジド、アントラキノンジアジド、ジアゾフルオレン、ジアゾテトラロン、ジアゾフェナントロン等のジアゾ化合物、ナフトキノ-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸クロリドと2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンとの完全もしくは部分エステル化合物、ナフトキノ-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸クロリドと2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノンとの完全もしくは部分エステル化合物等のキノンジアジド基含有化合物等、9-アントラセンカルボン酸tert-ブチル、9-アントラセンカルボン酸tert-アミル、9-アントラセンカルボン酸tert-メトキシメチル、9-アントラセンカルボン酸tert-エトキシエチル、9-アントラセンカルボン酸2-tert-テトラヒドロピラニル、9-アントラセンカルボン酸2-tert-テトラヒドロフラニル等を挙げることができる。

【0186】

【化49】

0.5~10重量部、更に好ましくは1~5重量部である。

【0188】本発明の一般式(1)で表されるスルホニルジアゾメタンを光酸発生剤として用いる化学増幅ポジ型レジスト材料を種々の集積回路製造に用いる場合は、特に限定されないが、公知のリソグラフィー技術を用いることができる。

【0189】集積回路製造用の基板(Si, SiO₂, SiN, SiON; TiN, WSi, BPSG, SOG, 有機反射防止膜等)上にスピコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターコート等の適当な塗布方法により塗布膜厚が0.1~2.0μmとなるように塗布し、ホットプレート上で60~150℃、1~10分間、好ましくは80~120℃、1~5分間プリバークする。次いで、紫外

線、遠紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、 γ 線、シンクロトロン放射線などから選ばれる光源、好ましくは300nm以下の露光波長で目的とするパターンを所定のマスクを通じて露光を行う。露光量は1~200mJ/cm²程度、好ましくは10~100mJ/cm²程度となるように露光することが好ましい。ホットプレート上で60~150℃、1~5分間、好ましくは80~120℃、1~3分間ポストエクスポージャー（PEB）する。

【0190】更に、0.1~5%、好ましくは2~3% 10 テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.1~3分間、好ましくは0.5~2分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像することにより、基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254~146nmの遠紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、 γ 線、シンクロトロン放射線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得 20 ることができない場合がある。

【0191】

【実施例】以下、合成例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、参考例として化学増幅ポジ型レジスト材料の評価結果も記載する。

【0192】【合成例1】ビス（4-ヒドロキシフェニルチオ）メタンの合成

4-ヒドロキシチオフェノール126g（1.0モル）と水酸化ナトリウム40g（1.0モル）をエタノール 30 500gに溶解させ、60℃に加温した。水酸化ナトリウムの溶解を確認した後、ジクロロメタン60g（0.7モル）を滴下した。オイルバスで60~70℃に加温し、3時間熟成を行い、冷却後、水500gを加え、ジクロロメタン300gで抽出操作を二回繰り返した。得られた有機層を濃縮し、油状残渣として140gを得た。これ以上の精製はせず、このまま次の反応に用いた。

【0193】【合成例2】ビス（4-アセチルオキシフェニルチオ）メタンの合成

合成例1のビス（4-ヒドロキシフェニルチオ）メタン粗精製物8.8g（0.038モル）をTHF100gに溶解し、トリエチルアミン11.5g（0.11モル）を加え、氷冷下撹拌した。アセチルクロリド8.9g（0.11モル）を滴下し、更に70℃のオイルバス上で1時間の熟成を行った。冷却後、水26gを加え、分液した。有機層にジクロロメタン100gを加え、水100gを用いて洗浄を行った後に減圧濃縮を行った。油状の濃縮残渣13gはこれ以上の精製を行わず、次の反応に用いた。なお、この油状物は室温放置により結晶 50

化した。

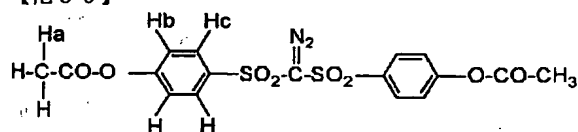
【0194】【合成例3】ビス（4-アセチルオキシフェニルチオ）メタンの合成

合成例2のビス（4-アセチルオキシフェニルチオ）メタンの粗精製物13gをエタノール100gに溶解（分散）させ、触媒としてタングステン酸ナトリウム二水和物1.4g（0.004モル）を加えてオイルバスで60℃に加温した。35%過酸化水素水30g（0.31モル）を70℃を超えないような速度で滴下した。更に熟成を2時間行った。冷却することで結晶が析出した。冷時濾過を行い、結晶を水50gで洗浄し、目的物を得た。収量5.2g（収率33%）

【0195】【合成例4】ビス（4-アセチルオキシフェニルチオ）メタンの合成

合成例3のビス（4-アセチルオキシフェニルチオ）メタン4.5g（0.011モル）をジクロロメタン49gに分散させた。別途調製したp-トルエンスルホンジアジド2.5g（0.016モル）を加えた。室温で撹拌しながら、DBU3.0g（0.015モル）を加え、5分後に0.2N塩酸水溶液50gを加えて反応を停止した。有機層を分液後、更に有機層を水50gを用いて洗浄した。有機層を濃縮し、得られた残渣8gをシリカゲルカラムクロマト（溶出液：ジクロロメタン）にて精製を行い、得られた油状物にヘキサン10gを入れて結晶化を行い、濾過及び減圧乾燥を行った。微黄色結晶：収量1.5g（収率31%）
得られたビス（4-アセチルオキシフェニルチオ）メタンの核磁気共鳴スペクトル（NMR）、赤外吸収スペクトル（IR）、元素分析の結果を以下に示す。（¹H-NMR：CDCl₃）

【化50】



(1) Ha 2.35 一重項 6H

(2) Hb 7.30~7.34 二重項 4H

(3) Hc 7.99~8.03 二重項 4H

(IR: cm⁻¹)

2110、1770、1587、1490、1407、1357、1297、1203、1151、1081、1043、1014、987、910、854

(元素分析値C₁₇H₁₄N₂O₈S₂:%)

理論値 C46.6 H3.2 N6.4

実測値 C46.2 H3.3 N6.2

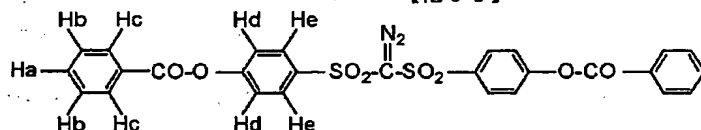
【0196】【合成例5】ビス（4-ベンゾイルフェニルチオ）メタンの合成

合成例1のビス（4-ヒドロキシフェニルチオ）メタン粗精製物12g（0.05モル）をTHF100gに溶

解し、トリエチルアミン15g(0.15モル)を加え、氷浴上で冷却した。安息香酸クロリド21g(0.15モル)を滴下し、70℃のオイルバスで1時間の熟成を行った。冷却後水30gを加え、反応を停止した。分液した有機層にジクロロメタン100gを加え、この有機層を水100gで洗浄した。有機層を減圧濃縮して、油状残渣を25g得た。これ以上の精製はせず、次の反応に用いた。

【0197】【合成例6】ビス(4-ベンゾイルオキシフェニルスルホニル)メタンの合成

合成例5のビス(4-ベンゾイルフェニルチオ)メタン2.5gとタングステン酸ナトリウム2水和物2.0g(0.0061モル)をエタノール200gと酢酸10gに分散させ、オイルバスで60℃に加温した。35%過酸化水素水38g(0.4モル)を70℃を超えない温度で滴下し、更に60℃で3時間熟成を行った。熟成後冷却することで結晶化が進行し、結晶を濾過及び水20gで洗浄することにより目的物を得た。収量20g(収率74%)



(1) Ha	7.66~7.73	三重項	2H
(2) Hb, Hd	7.48~7.58	多重項	8H
(3) Hc	8.19~8.23	二重項	4H
(4) He	8.03~8.06	二重項	4H

(IR: cm⁻¹)

2130, 1747, 1587, 1490, 1452, 1407, 1371, 1305, 1261, 1207, 1162, 1087, 1058, 1024, 889, 836

(元素分析値C₂₇H₁₈N₂O₈S₂: %)

理論値 C57.6 H3.2 N5.0

実測値 C57.5 H3.5 N4.7

【0199】【合成例8】ビス(4-プロピオニルオキシフェニルスルホニル)ジアゾメタンの合成

合成例1のビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)メタン粗精製物を用い、アセチルクロリドの代わりにプロピオニルクロリドを用いる以外は合成例2、3、4と同様に合成を行った。

【0200】【合成例9】ビス(4-(ピバロイルオキシ)フェニルスルホニル)ジアゾメタンの合成

合成例1のビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)メタン粗精製物を用い、アセチルクロリドの代わりにピバロイルクロリドを用いる以外は合成例2、3、4と同様に合成を行った。

【0201】【合成例10】シクロヘキシルチオ(4-ヒドロキシフェニルチオ)メタンの合成

4-ヒドロキシチオフェノール12.6g(0.1モ

*【0198】【合成例7】ビス(4-ベンゾイルオキシフェニルスルホニル)ジアゾメタンの合成

合成例6のビス(4-ベンゾイルオキシフェニルスルホニル)メタン10g(0.019モル)をジクロロメタン200gに分散させた。別途調製したp-トルエンスルホニルアジド5.6g(0.029モル)を加えた。氷冷下で攪拌しながら、DBU4.0g(0.026モル)を加え、5分後に0.2N塩酸水溶液100gを加えて反応を停止した。有機層を分液後、更に有機層を水100gを用いて洗浄した。有機層を濃縮し、得られた残渣15gをシリカゲルカラムクロマト(溶出液:ジクロロメタン)にて精製を行い、得られた油状物にヘキサン40gを入れて結晶化を行い、濾過及び減圧乾燥を行った。微黄色結晶:収量4.0g(収率37%)得られたビス(4-ベンゾイルオキシフェニルスルホニル)ジアゾメタンの核磁気共鳴スペクトル(NMR)、赤外吸収スペクトル(IR)、元素分析の結果を以下に示す。

(¹H-NMR: CDCl₃)

【化51】

ル)と水酸化ナトリウム4.0g(0.1モル)をエタノール100gに分散させ、70℃に加温して溶解させた。この溶液に先に記載の方法(米国特許第2,354,230号)でシクロヘキサントールとホルムアルデヒド、塩酸から別途調製したクロロメチルシクロヘキシルスルフィド16.5g(0.1モル)を滴下し、更に70℃で4時間熟成を行った。熟成終了後冷却し、水50gを加え、この溶液にジクロロメタン100gを用いて抽出操作を二回行った。有機層を減圧濃縮して目的の粗精製物26gを得た。これ以上の精製をせず、次の反応を行った。

【0202】【合成例11】シクロヘキシルチオ(4-アセチルオキシフェニルチオ)メタンの合成

合成例10のシクロヘキシルチオ(4-ヒドロキシフェニルチオ)メタン粗精製物26gをアセトン300gに

溶解し、炭酸カリウム21g(0.15モル)とアセチルクロリド8.7g(0.11モル)を加えてオイルバスで70℃に加熱し、更に熟成を4時間行った。熟成終了後無機塩を濾過し、更にこの無機塩をアセトン50gで洗浄した。洗液と濾液を減圧濃縮し、残渣をジクロロメタン300gで溶解し、水50gで洗浄した。再度有機層を減圧濃縮し、目的の油状物を30g得た。これ以上の精製をせず、次の反応を行った。

【0203】【合成例12】シクロヘキシルスルホニル(4-メタンスルホニルアセチルオキシフェニルスルホニル)メタンの合成

合成例11のシクロヘキシルチオ(4-アセチルオキシフェニルチオ)メタンの粗精製物30gをエタノール200gと酢酸20gに分散させ、タングステン酸ナトリウム2水和物3.5g(0.01モル)を加えた。この溶液を70℃に加温し、35%過酸化水素水68g(0.7モル)を75℃を超えないように滴下した。滴下終了後このまま70℃で5時間熟成を行った。熟成終了後、室温まで放冷することで結晶が析出した。収量25g(収率69%)

【0204】【合成例13】シクロヘキシルスルホニル(4-アセチルオキシフェニルスルホニル)ジアゾメタンの合成

合成例12のシクロヘキシルスルホニル(4-アセチルオキシフェニルスルホニル)メタン5g(0.014モル)をジクロロメタン100gに分散させ、p-トルエンスルホニルアジド2.3g(0.015モル)を加えた。氷冷下攪拌しながらDBU2.9g(0.015モル)を加え、10分後に0.2規定塩酸水溶液55gにより反応停止を行った。有機層を分液後、更に有機層を水50gを用いて洗浄した。有機層を濃縮し、得られた残渣6gをシリカゲルカラムクロマト(溶出液:ジクロロメタン)にて精製を行い、得られた油状物にヘキサン20gを入れて結晶化を行い、濾過及び減圧乾燥を行った。微黄色結晶:収量2g(収率34%)

【0205】【合成例14】(4-アセチルオキシフェニルスルホニル)(ベンゾイル)ジアゾメタンの合成

合成例10のクロロメチルシクロヘキシルスルフィドの代わりにα-ブロモアセトフェノンを用い、酸化剤の量を半量に減らす以外は合成例10、11、12、13と同様に反応を行い、目的の(4-アセチルオキシフェニルスルホニル)(ベンゾイル)ジアゾメタンを合成した。

【0206】【参考例】以下、参考例としてレジスト組成物に本発明のスルホニルジアゾメタンを配合した場合の効果を示す。表1~3に示すレジスト材料を調製した。ここで、表1~3に挙げるレジスト組成物の成分は次の通りである。

【0207】重合体A:ポリp-ヒドロキシスチレンの水酸基を1-エトキシエチル基15モル%、tert-

ブトキシカルボニル基15モル%づつ保護した、重量平均分子量12,000の重合体。

重合体B:ポリp-ヒドロキシスチレンの水酸基を1-エトキシエチル基10モル%、tert-ブトキシカルボニル基15モル%づつ保護した、重量平均分子量11,000の重合体。

重合体C:ポリp-ヒドロキシスチレンの水酸基を1-エトキシエチル基15モル%、tert-ブトキシカルボニル基10モル%づつ保護した、重量平均分子量11,000の重合体。

重合体D:ポリp-ヒドロキシスチレンの水酸基を1-エトキシエチル基25モル%保護し、更に1,2-プロパンジオールジビニルエーテルで3モル%架橋した、重量平均分子量13,000の重合体。

重合体E:ポリp-ヒドロキシスチレンの水酸基を1-エトキシエチル基30モル%保護した、重量平均分子量12,000の重合体。

重合体F:ポリp-ヒドロキシスチレンの水酸基を1-エトキシエチル基10モル%、tert-ブトキシカルボニル基10モル%づつ保護し、更に1,2-プロパンジオールジビニルエーテルで3モル%架橋した、重量平均分子量15,000の重合体。

重合体G:ポリp-ヒドロキシスチレンの水酸基を1-エトキシエチル基15モル%、tert-ブトキシカルボニル基10モル%づつ保護し、更に1,2-プロパンジオールジビニルエーテルで3モル%架橋した、重量平均分子量13,000の重合体。

重合体H:p-ヒドロキシスチレンと1-エトキシシクロペンチルメタクリレートのコポリマーで、その組成比(モル比)が70:30、更に重量平均分子量11,000の重合体。

重合体I:p-ヒドロキシスチレンと1-エトキシシクロペンチルメタクリレートのコポリマーで、その組成比(モル比)が65:35、更に重量平均分子量14,000の重合体。

重合体J:上記重合体Iの組成中に更にスチレンを5重量%含む重量平均分子量12,000の重合体。

重合体K:p-ヒドロキシスチレンと1-エトキシシクロペンチルメタクリレートのコポリマーで、その組成比(モル比)が70:30、更にp-ヒドロキシスチレンのフェノール性水酸基を1,2-プロパンジオールジビニルエーテルで2モル%架橋した、重量平均分子量13,000の重合体。

重合体L:p-ヒドロキシスチレン、1-エトキシシクロペンチルメタクリレート、p-tert-ブトキシスチレンのコポリマーで、その組成比(モル比)が60:30:10、更に重量平均分子量12,000の重合体。

重合体M:p-ヒドロキシスチレン、1-エトキシシクロペンチルメタクリレート、p-tert-ブトキシカ

ルポニルオキシシチレンのコポリマーで、その組成比（モル比）が70：20：10、更にp-ヒドロキシシチレンのフェノール性水酸基を1，2-プロパンジオールジビニルエーテルで1モル%架橋した、重量平均分子量12,000の重合体。

重合体N：ポリp-ヒドロキシシチレンの水酸基をアセチル基8モル%で保護した、重量平均分子量8,000の重合体。

PAG1：ビス（4-アセチルオキシフェニルスルホン）ジアゾメタン

PAG2：ビス（4-（n-ブチルカルボニルオキシ）フェニルスルホン）ジアゾメタン

PAG3：ビス（4-（ピバロイルオキシ）フェニルスルホン）ジアゾメタン

PAG4：p-トルエンスルホン酸（4-tert-ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム

PAG5：ビス（p-トルエンスルホン酸ビス（4-tert-ブトキシフェニル）フェニルスルホニウム

PAG6：ビス（tert-ブチルスルホン）ジアゾメタン

PAG7：ビス（シクロヘキシルスルホン）ジアゾメタン

PAG8：ビス（2，4-ジメチルフェニルスルホン）ジアゾメタン

PAG9：N-10-カンファースルホンオキシコハク酸

架橋剤A：1，3，5，7-テトラメトキシメチルグリコールウリル

溶解阻止剤A：ビス（4-（2'-テトラヒドロピラニルオキシ）フェニル）メタン

塩基性化合物A：トリn-ブチルアミン

塩基性化合物B：トリス（2-メトキシエチル）アミン

有機酸誘導体A：4，4'-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）吉草酸

有機酸誘導体B：サリチル酸

界面活性剤A：FC-430（住友3M社製）

界面活性剤B：サーフロンS-381（旭硝子社製）

紫外線吸収剤A：9，10-ジメチルアントラセン

溶剤A：プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

溶剤B：乳酸エチル

【0208】得られたレジスト材料を0.2μmのテフロン（登録商標）製フィルターで濾過した後、このレジスト液をシリコンウェハー上へスピンコーティングし、0.6μmに塗布した。次いで、このシリコンウェハーを100℃のホットプレートで90秒間ベークした。更に、エキシマレーザーステッパ（ニコン社、N SR2005EXNA=0.5）を用いて露光し、11

0℃で90秒間ベーク（PEB：post exposure bake）を施し、2.38%のテトラメチランモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ポジ型のパターン（参考実施例1～23、参考比較例1～3）もしくはネガ型のパターン（参考実施例24）を得ることができた。

【0209】得られたレジストパターンを次のように評価した。

レジストパターン評価方法：0.24μmのラインアンドスペースのトップとボトムを1：1で解像する露光量を最適露光量（感度：Eop）として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。また、解像したレジストパターンの形状は、走査型電子顕微鏡を用いてレジスト断面を観察した。なお、レジストのPED安定性は、最適露光量で露光後、24時間の放置後PEB（post exposure bake）を行い、線幅（ネガ型は溝の幅）の変動値で評価した。この変動値が少ないほどPED安定性に富む。レジストパターン評価結果を表4に示す。

【0210】パターン評価以外の評価方法：レジスト材料の混合溶剤への溶解性は目視、及び濾過時の詰まりの有無で判断した。塗布性に関しては目視で塗らむらの有無及び膜厚計（東京エレクトロン社製、クリーントラックマーク8）を用いて同一ウェハー上での膜厚のばらつきが塗布膜厚（0.6μm）に対して0.5%以内（0.003μm以内）であるとき良好、1%以内であるときやや悪、それ以上であるとき悪と表記した。保存安定性は経時変化における異物の析出あるいは感度変化で判断した。異物は最長100日間、パーティクルカウンター（リオン社製、KL-20A）でレジスト溶液1ml中に含まれる0.3μm以上の粒子の数が5個以下であること、あるいは製造直後からの感度（上述のEop）の経時変化の変動が5%以内のものを良好、それ以上のものを悪と表記した。現像後のパターン上に現われる異物は走査型電子顕微鏡（TDSEM：日立製作所社製、S-7280H）を用いて判断し、100平方μm内に目視される異物の数が10個以下を良好、11個以上15個以下のときやや悪、16個以上のとき悪と表記した。レジスト剥離後の異物はサーフスキャン（テンコールインストルメンツ社製、サーフスキャン6220）を用いて判断し、0.20μm以上の異物が8インチウェハー上に100個以下で良好、101個以上150個以下でやや悪、151個以上で悪と表記した。以上の結果を表5に示す。

【0211】

【表1】

組成(重量部)	参考 実施例 1	参考 実施例 2	参考 実施例 3	参考 実施例 4	参考 実施例 5	参考 実施例 6	参考 実施例 7	参考 実施例 8	参考 実施例 9	参考 実施例 10	参考 実施例 11	参考 実施例 12
重合体 A	80											
重合体 B		80										
重合体 C			80									
重合体 D				80								
重合体 E					80							
重合体 F						80						
重合体 G							80					
重合体 H								80				
重合体 I									80			
重合体 J										80		
重合体 K											80	
重合体 L												80
重合体 M												
重合体 N												
PAG1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
PAG2												
PAG3												
PAG4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
PAG5												
PAG6												
PAG7												
PAG8												
PAG9												
架橋剤 A												
溶解阻止剤 A												
塩基性化合物 A	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
塩基性化合物 B												
有機酸誘導体 A	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
有機酸誘導体 B												
界面活性剤 A	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
界面活性剤 B												
紫外線吸収剤 A												
溶剤 A	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280
溶剤 B	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105

【0212】

【表2】

組成(重量部)	参考 実施例	参考 実施例	参考 実施例	参考 実施例	参考 実施例	参考 実施例	参考 実施例	参考 実施例	参考 実施例	参考 実施例	参考 実施例	参考 実施例
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
重合体 A			80	40	40		40					
重合体 B						40						
重合体 C								40				
重合体 D									40			
重合体 E				40	40			40				
重合体 F												
重合体 G												
重合体 H												
重合体 I						40	40		40			
重合体 J												
重合体 K												
重合体 L										40		
重合体 M	80										40	
重合体 N		80								40		80
PAG1	2	2					2	2	2	2	2	2
PAG2					2							
PAG3			2	2	2	2						
PAG4	1	1	1	1		1						1
PAG5							1					
PAG6												
PAG7												
PAG8									1			
PAG9								1	1	1	1	
架橋剤 A												10
溶解阻止剤 A												2
塩基性化合物 A	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
塩基性化合物 B												
有機酸誘導体 A	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
有機酸誘導体 B												
界面活性剤 A	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
界面活性剤 B												
紫外線吸収剤 A								1				
溶剤 A	280	280	280	280	388	388	280	280	280	280	280	280
溶剤 B	105	105	105	105			105	105	105	105	105	105

【0213】

【表3】

組成(重量部)	参考 比較例 1	参考 比較例 2	参考 比較例 3
重合体 A	80		
重合体 F		80	
重合体 H			80
PAG6	2		
PAG7		2	
PAG8			2
有機酸誘導体 A		1	
有機酸誘導体 B	1		1
塩基性化合物 A	0.125	0.125	
塩基性化合物 B			0.125
界面活性剤 A	0.25	0.25	
界面活性剤 B			0.25
溶剤 A	388	388	280
溶剤 B			105

【0214】

【表4】

	感度(mJ/cm ²)	解像度(μm)	プロファイル形状	24 時間後 PED の寸法安定性(nm)
参考実施例 1	25	0.20	矩形	-9
参考実施例 2	28	0.20	矩形	-10
参考実施例 3	25	0.19	矩形	-9
参考実施例 4	25	0.20	矩形	-10
参考実施例 5	24	0.19	矩形	-9
参考実施例 6	23	0.19	矩形	-9
参考実施例 7	26	0.20	矩形	-10
参考実施例 8	25	0.20	矩形	-10
参考実施例 9	26	0.19	矩形	10
参考実施例 10	27	0.20	矩形	10
参考実施例 11	26	0.19	矩形	-9
参考実施例 12	27	0.20	矩形	-9
参考実施例 13	26	0.19	矩形	5
参考実施例 14	29	0.20	矩形	-10
参考実施例 15	28	0.19	矩形	-5
参考実施例 16	28	0.20	矩形	-5
参考実施例 17	27	0.20	矩形	-8
参考実施例 18	26	0.19	矩形	5
参考実施例 19	27	0.20	矩形	-5
参考実施例 20	28	0.19	矩形	5
参考実施例 21	28	0.21	矩形	-5
参考実施例 22	27	0.20	矩形	-5
参考実施例 23	26	0.19	矩形	5
参考実施例 24	28	0.25	矩形(ナガ型)	-5
参考比較例 1	35	0.23	頭丸い	-30
参考比較例 2	34	0.22	逆アーバー形状	-20
参考比較例 3	34	0.22	順アーバー形状	-15

【0215】

* * 【表 5】

	溶解性	塗布性	保存安定性(100 日)	現像時 (パターン形成時) 異物	剥離後の異物
参考実施例 1	良好	良好	良好	良好	良好
参考実施例 2	良好	良好	良好	良好	良好
参考実施例 3	良好	良好	良好	良好	良好
参考実施例 4	良好	良好	良好	良好	良好
参考実施例 5	良好	良好	良好	良好	良好
参考実施例 6	良好	良好	良好	良好	良好
参考実施例 7	良好	良好	良好	良好	良好
参考実施例 8	良好	良好	良好	良好	良好
参考実施例 9	良好	良好	良好	良好	良好
参考実施例 10	良好	良好	良好	良好	良好
参考実施例 11	良好	良好	良好	良好	良好
参考実施例 12	良好	良好	良好	良好	良好
参考実施例 13	良好	良好	良好	良好	良好
参考実施例 14	良好	良好	良好	良好	良好
参考実施例 15	良好	良好	良好	良好	良好
参考実施例 16	良好	良好	良好	良好	良好
参考実施例 17	良好	良好	良好	良好	良好
参考実施例 18	良好	良好	良好	良好	良好
参考実施例 19	良好	良好	良好	良好	良好
参考実施例 20	良好	良好	良好	良好	良好
参考実施例 21	良好	良好	良好	良好	良好
参考実施例 22	良好	良好	良好	良好	良好
参考実施例 23	良好	良好	良好	良好	良好
参考実施例 24	良好	良好	良好	良好	良好
参考比較例 1	良好	悪	30 日<(感度変化有り)	良好	やや悪
参考比較例 2	良好	良好	30 日<(感度変化有り)	悪	悪
参考比較例 3	やや悪	良好	良好	悪	悪

【0216】

【発明の効果】本発明の一般式 (1) あるいは (1a) で示されるスルホニルジアゾメタンは、化学増幅型レジスト材料の光酸発生剤として好適に用いることができ、分子内にカルボン酸エステル基を含有することより、解

像性、焦点余裕度に優れ、PED が長時間にわたる場合にも線幅変動、形状劣化が少なく、更に塗布後、現像後、剥離後の異物が少なく、現像後のパターンプロファイル形状に優れ、微細加工に適した高解像性を有し、特に遠紫外リソグラフィーにおいて大いに威力を発揮す

る。

フロントページの続き

(72)発明者 関 明寛

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 竹村 勝也

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 名倉 茂広

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA04 AA09 AB16

AC04 AC08 AD03 BE00 BE10

CB17 CB41

4H006 AA01 AB76 BT16 TA02 TB42